

Sur un procédé pratique de dosage de l'humidité  
dans les Produits pharmaceutiques  
et alimentaires

---

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
(PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le Mars 1934*

PAR

**LEYMARIE Joseph**

Pharmacien

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

---

JURY { MM. TASSILLY, *Président.*  
FABRE, *Professeur.*  
BEDEL, *Agrégé.*

---

IMPRIMERIE

LES PRESSES MODERNES

(Atelier et Direction)

96, GALERIES BEAUJOLAIS (PALAIS-ROYAL)

PARIS (1<sup>er</sup>)

---

1934



SUR UN PROCÉDÉ PRATIQUE  
DE DOSAGE DE L'HUMIDITÉ  
DANS LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES  
ET ALIMENTAIRES



Sur un procédé pratique de dosage de l'humidité  
dans les Produits pharmaceutiques  
et alimentaires

---

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
(PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le Mars 1934*

PAR

**LEYMARIE Joseph**

Pharmacien

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

---

|      |   |                                 |
|------|---|---------------------------------|
| JURY | { | MM. TASSILLY, <i>Président.</i> |
|      |   | FABRE, <i>Professeur.</i>       |
|      |   | BEDEL, <i>Agrégé.</i>           |

---

IMPRIMERIE

LES PRESSES MODERNES

(Atelier et Direction)

96, GALERIES BEAUJOLAIS (PALAIS-ROYAL)

PARIS (1<sup>er</sup>)

---

1934

# PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. \*, 🌿 I.  
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. \*, 🌿 I.  
P. DESPORT, *Secrétaire*, \*, 🌿 I.

## PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, \*, 🌿 I. .... Botanique générale.  
BEHAL, Membre de l'Institut, G.O. \*, 🌿 I  
Chimie organique.  
PERROT, O. \*, 🌿 I ..... Histoire naturelle des médicaments.  
COUTIERE, O. \*, 🌿 I ..... Zoologie.  
LEBEAU, O. \*, 🌿 I ..... Pharmacie chimique.  
BOUGAULT, \*, 🌿 I ..... Chimie analytique.  
GORIS, \*, 🌿 I ..... Pharmacie galénique.  
TASSILLY, O. \*, 🌿 I ..... Physique.  
DAMIENS, \*, 🌿 I ..... Chimie minérale.  
HÉRISSEY, O. \*, 🌿 I ..... Chimie biologique.  
SOMMELET, \*, 🌿 I ..... Hydrologie et Hygiène.  
LUTZ, \*, 🌿 I ..... Cryptogamie et Microbiologie.  
FABRE, \*, 🌿 I ..... Toxicologie.  
LAUNOY, O. \*, 🌿 I ..... Professeur sans chaire.

*Doyen honoraire* : M. RADAIS, O. \*, 🌿 I.

*Professeurs honoraires* :

MM. DELEPINE, O. \*, 🌿 I. et GUERBET, \*, 🌿 I.

## CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, \*, 🌿 I .....  
Législation et Déontologie pharmaceutiques.  
LAUNOY, O. \*, 🌿 I ..... Pharmacodynamie.  
DELABY, \*, 🌿 I ..... Minéralogie.  
PICON, 🌿 I ..... Chimie minérale.  
BACH, 🌿 I ..... Microbiologie.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                     |  |                |
|---------------------|--|----------------|
| MM. DELABY, *, 🌿 A. |  | MM. BACH, 🌿 I. |
| PICON, 🌿 I.         |  | BEDEL, 🌿 I.    |
| MASCRÉ, 🌿 I.        |  | RÉGNIER, 🌿 I.  |
| FLEURY, 🌿 I.        |  |                |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, 🌿 I., *agré*gé, chargé des  
T. P. de 1<sup>re</sup> année Chimie générale.  
FLEURY, 🌿 I. et REGNIER, 🌿 I. :  
*agré*gés, chargés des travaux de Chimie analytique.  
SOUEGES, 🌿 I ..... Micrographie.  
LEROUX, 🌿 I ..... Physique.  
DEVAL, \*, 🌿 I ..... Microbiologie.  
DELABY, \*, 🌿 I., PICON, 🌿 I. et  
MASCRÉ, 🌿 I. : *agré*gés, chargés  
des travaux généraux de 4<sup>e</sup> année.

*Bibliothécaire en Chef* : M. BERNARD, 🌿 I.

La Faculté n'entend donner aucune approbation ni improbation  
aux opinions écrites dans les thèses ; ces opinions doivent être consi-  
dérées comme propres à leurs auteurs.



A Monsieur le Professeur TASSILLY

*Professeur à la Faculté de Pharmacie*

*Officier de la Légion d'Honneur*

Hommage de respectueuse reconnaissance.



A mon Père

Meis et Amicis



## PREMIÈRE PARTIE

---

### INTRODUCTION

---

La détermination du taux d'humidité présente en Chimie Analytique un très grand intérêt, qu'il s'agisse de constater le degré d'hydratation d'un corps ou de rechercher une fraude par addition d'eau à un produit.

La méthode de dosage habituellement employée consiste à évaluer la perte de poids d'une quantité déterminée de substance en la soumettant soit au vide sulfurique, soit à la température de l'étuve.

L'exposition au vide sulfurique conduit en général à d'excellents résultats, mais demande un temps considérable, souvent plusieurs jours d'un vide très poussé et en bien des cas il est pratiquement impossible d'obtenir une dessiccation complète.

Le départ simultané à celui de l'eau, de produits volatils (essences, alcool, acides volatils, minéraux ( $\text{CO}^2$ ) ou organiques ( $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ ), etc...) peut donner une erreur par excès.

Le procédé à l'étuve est plus rapide, mais la quantité d'eau éliminée dépend souvent pour un même produit de la température à laquelle on opère et de la durée du séjour à l'étuve ; il y a d'abord départ d'eau d'interposition puis d'hydratation, enfin de composition. De plus de nombreuses causes d'erreur interviennent :

1° — Erreur par défaut :

a) Oxydation des corps par l'oxygène de l'air grâce à la température élevée de l'étuve (cas des corps organiques facilement oxydables sur des doubles liaisons éthyléniques).

b) Fixation de  $\text{CO}^2$  existant en abondance dans l'atmosphère de l'étuve par les fonctions alcalines (fonctions amines des acides aminés par exemple).

2° — Par excès :

a) Départ de produits volatils.

b) Réaction chimique due à la température avec élimination de produits volatils ( $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{CO}^2$ ).

Dans la pratique industrielle des dosages d'eau interviennent souvent, ils demandent à être effectués rapidement à l'aide d'un matériel restreint et de manipulation facile (humidité des pommes de terre dans les féculeries, des savons dans les savonneries...).

Aussi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer à la détermination de l'humidité une méthode simple, pratique et rapide, et nous avons tenté de généraliser l'application d'une technique due à Marcusson et utilisée par cet auteur pour l'analyse des pétroles.

Avant de commencer notre exposé, nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Tassilly qui a bien voulu nous admettre parmi ses élèves, nous honorer de ses conseils, et présider à la soutenance de cette thèse.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Fabre qui nous a témoigné une bienveillante attention au cours de ce travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur Agrégé Bedel qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Que Monsieur Leroux, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour les conseils éclairés et les encouragements affectueux qu'il nous a donnés au cours de nos années d'internat effectuées dans son service à l'hôpital St-Louis.

---

## DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

---

### *Méthode de MARCUSSE pour le dosage de l'eau dans les pétroles.*

Le principe de la méthode consiste à entraîner l'eau par distillation en ajoutant au produit examiné une certaine quantité d'un carbure à point d'ébullition peu élevé : le toluène ou le xylène.

#### TECHNIQUE.

On utilise un ballon d'un litre de capacité chauffé au bain d'huile.

Un mélange de 100 à 200 cm<sup>3</sup> de pétrole brut (mesuré ou pesé) et d'un volume égal de carbure est distillé. Les produits sont recueillis dans une éprouvette graduée rétrécie à sa partie inférieure. On facilite l'ébullition par quelques fragments de pierre ponce. Le distillat recueilli au moyen d'un court réfrigérant est reçu dans une éprouvette de 100 cm<sup>3</sup> dont la partie inférieure étroite est graduée en 1/10 de cm<sup>3</sup>.

Quand la distillation est terminée, on rince le réfrigérant avec un peu de xylène. Il est bon alors de placer l'éprouvette dans de l'eau chaude de manière à faciliter le rassemblement de l'eau. Les gouttes qui peuvent adhérer aux parois sont refoulées à l'aide d'un agitateur.

Le xylène ne retient en solution que de très faibles traces d'eau, l'erreur qui en résulte est très minime et peut en général, être négligée.

Pour l'éviter on se sert de xylène préalablement distillé avec de l'eau et séparé de celle-ci après clarification des deux couches.

Cette méthode a été reprise par divers auteurs pour le dosage de l'eau dans les pétroles et les huiles de graissage. Deux chimistes américains : Dean et Sack l'emploient pour le dosage de l'eau dans les huiles et les émulsions.

Ces auteurs ont apporté un perfectionnement important. Il réside dans l'utilisation d'un tube décanteur qui reçoit le mélange eau et hydrocarbure tombant d'un réfrigérant vertical. L'opération peut ainsi être prolongée aussi longtemps qu'il est nécessaire pour obtenir toute l'eau de la prise d'essai.

Dans notre étude nous avons repris ces procédés en étudiant la forme, le montage, le fonctionnement de l'appareil et le liquide véhicule de l'eau, nous avons surtout cherché à appliquer la méthode au plus grand nombre possible de produits pharmaceutiques, industriels et alimentaires, la plupart insolubles dans les hydrocarbures.

Nos premiers essais furent exécutés en 1929-1930 et communiqués à la Société de Pharmacie dans sa séance du 2 juillet 1930. Ils s'appliquaient à la détermination de l'eau dans la mie de pain, la farine, le beurre, la viande, etc...

Nous avons indiqué comparativement au nôtre les procédés de dosage des différents auteurs pour chaque produit, et vérifié les résultats obtenus avec notre appareil, par la méthode qui nous semblait la plus rigoureuse pour la substance étudiée.

#### DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil utilisé se compose :

1° — D'un ballon de 250 ou 500 cm<sup>3</sup> suivant les cas. Ce ballon doit obligatoirement être en verre pyrex.

2° — D'un tube décanteur ayant une des formes ci-contre, ce décanteur peut être en verre ordinaire mais il est préférable qu'il soit en verre pyrex.

3° — D'un réfrigérant descendant à boules, ayant environ 5 à 6 boules.

*Ballon.* — Le ballon pyrex permet d'employer pour le chauffage, un bec Bunsen chauffant directement à travers une toile métallique.

Le ballon de 250 cm<sup>3</sup> est celui qui sert pour la plupart des dosages.

*Tube décanteur.* — La forme du tube décanteur a une très grande importance.

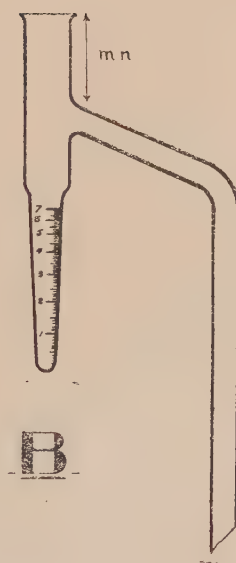
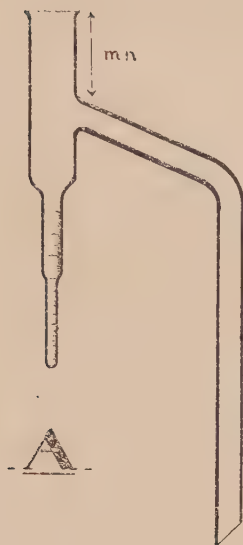
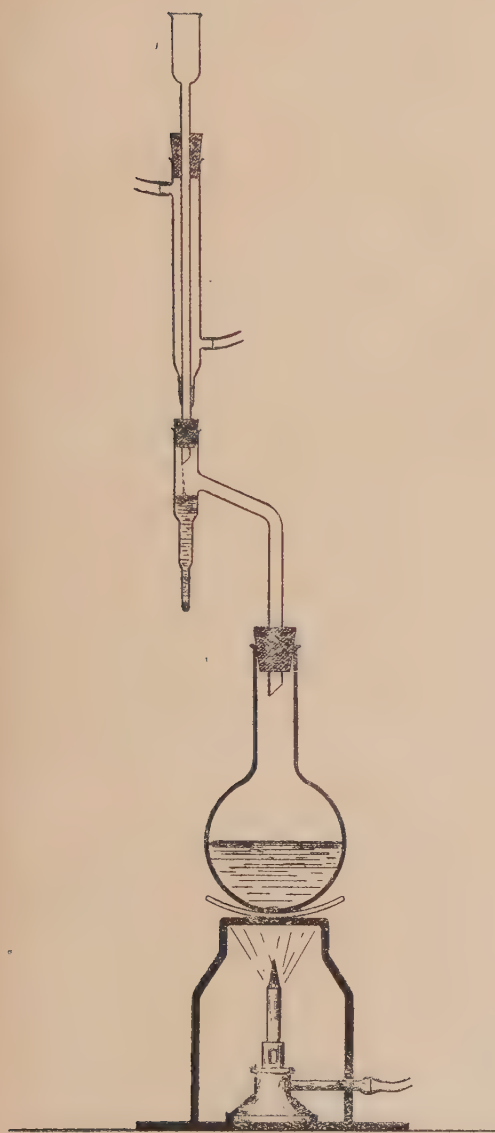
La partie inférieure doit être étroite pour donner la précision suffisante aux lectures correspondant à un petit volume d'eau ; mais les phénomènes de tension superficielle gênent dans l'emploi d'un tube très étroit, les gouttes d'eau pouvant obstruer complètement le tube et empêcher la parfaite décantation.

Dans le cas d'un tube en verre pyrex on peut, par chauffage de l'extrémité du tube avec un bec Bunsen, faciliter la décantation.

Il y a avantage à avoir un tube décanteur de forme (A) gradué en 1/20 de cm<sup>3</sup> pour les quantités d'eau inférieures à 2 cm<sup>3</sup>. Pour les quantités supérieures à 2 cm<sup>3</sup> la forme (B) graduée en 1/5 de cm<sup>3</sup> jusqu'à 6 ou 7 cm<sup>3</sup>.

Entre l'extrémité inférieure du réfrigérant et la surface du solvant dans le tube décanteur il doit y avoir une distance d'au moins 4 cm., ainsi, les gouttes d'eau tombant du réfrigérant traversent rapidement la couche supérieure d'hydrocarbure, il s'en suit que la longueur mn doit être au moins de 7 centimètres.

Si la longueur mn est trop courte, les gouttes d'eau



arrivant à la surface de l'hydrocarbure chaud surnagent par un phénomène de caléfaction et sont de nouveau entraînées dans le ballon.

La graduation du tube doit toujours être vérifiée.

#### MONTAGE DE L'APPAREIL.

L'appareil est monté avec des bouchons de liège fin (il ne faut pas employer le caoutchouc qui serait dissous par les hydrocarbures).

Ces bouchons doivent s'adapter aussi rigoureusement que possible au col du ballon et du tube décanteur. S'il existe un espace entre le bouchon et le verre l'eau vient s'y condenser créant ainsi une cause d'erreur par défaut.

L'emploi de bouchons de calibre très légèrement supérieur à celui des embouchures et leur remplacement assez fréquent évitent ce dernier inconvénient.

L'extrémité du réfrigérant et celle du tube reliant le décanteur au ballon ne doivent pas dépasser des bouchons de plus de 1 cm., dans le cas contraire il se crée un espace où la vapeur d'hydrocarbure ne circule pas. Cet espace se trouve à plus basse température et la vapeur d'eau s'y condense sous forme de fines gouttelettes qui restent adhérentes au verre.

#### MARCHE D'UNE OPÉRATION.

La quantité de xylène nécessaire varie avec la capacité du ballon et le volume occupé par la prise d'essai. Pour un ballon de 250 il en faut environ 100 cm<sup>3</sup>, 150 cm<sup>3</sup> pour un ballon de 500.

L'appareil étant monté, on introduit dans le ballon environ la moitié du xylène nécessaire puis on ajoute un poids P du produit pesé soit sur un papier bien sec, soit dans un petit récipient qui puisse être facilement introduit

dans le ballon. Si le produit pesé adhère au papier (beurre, confiture, etc...), celui-ci est replié sur le produit et le tout introduit dans le ballon. Si l'on pèse dans une capsule on verse le corps dans le ballon et on y ajoute la capsule vide.

L'appareil étant monté, on verse le reste du xylène par l'extrémité du réfrigérant qui doit être évasée ou munie d'un petit entonnoir.

On mouille ainsi avec du xylène les parois du réfrigérant et du tube décanteur.

On chauffe avec un bec Bunsen à feu nu ; le bain de sable ou d'huile éviterait l'altération de certains produits au cours de l'expérience mais augmenterait beaucoup trop la durée du dosage.

D'autre part, il y a intérêt à avoir une vive ébullition qui brasse et soulève le produit, l'empêchant d'adhérer à la paroi du ballon. On doit cependant modérer le chauffage dès qu'il y a accumulation de xylène dans le réfrigérant.

Le temps de chauffe est essentiellement variable suivant le corps dans lequel on dose l'humidité.

Au début il tombe de grosses gouttes d'eau dans le tube décanteur, puis les gouttes deviennent de plus en plus rares et de plus en plus petites jusqu'au moment où l'opération étant terminée, il ne tombe plus d'eau du réfrigérant. (Le temps de chauffe le plus long que nous ayons observé au cours de nos essais est de 25 minutes, le plus court 4 à 5 minutes). On arrête alors le chauffage et on laisse refroidir l'appareil, on ramène rapidement le tube gradué vers 15° en le trempant dans l'eau.

Dans le tube décanteur se trouve alors toute l'eau contenue dans la prise d'essai moins une partie minime restée dans le réfrigérant.

Une fraction souvent importante de l'eau adhérent aux parois du tube gradué n'a pas gagné le fond.

On sépare du réfrigérant l'ensemble ballon et tube décanteur et on fait tomber cette eau à l'aide d'un mince agitateur.

On remonte l'appareil et en versant 10 à 15 cm<sup>3</sup> de xylène par l'entonnoir du réfrigérant, on détache les quelques gouttes qui y sont restées.

On fait ensuite la lecture du volume d'eau, soit V :

$$\frac{V \times 100}{P} = \text{humidité \%}$$

Lorsqu'on suit la marche que nous venons d'indiquer, le dosage s'effectue facilement pour les corps solubles dans le véhicule, les corps légers que l'ébullition maintient en suspension et ceux qui peuvent être chauffés fortement sans décomposition.

Pour les produits comme la confiture, le miel, le sirop de sucre, les extraits qui peuvent adhérer aux parois du ballon et de ce fait subir pendant le chauffage une carbonisation, il est indispensable de modifier le mode opératoire ainsi qu'il suit.

On utilise du sable fin, desséché par chauffage prolongé à une température supérieure à 150° et conservé dans un récipient à fermeture hermétique.

On introduit de 30 à 40 grs de sable dans le ballon, on ajoute le xylène et on continue l'opération comme il a été dit précédemment.

Une partie du sable s'agglomère au produit qui ainsi ne vient jamais au contact direct du verre et ne peut adhérer aux parois, d'autre part, le sable en excès isole du fond

du ballon directement chauffé par le bec Bunsen, les agglomérats de sable et du produit.

Dans le cas de produits liquides : sirop, miel, etc... ou suffisamment fluides : confitures, extraits, on obtient avec le sable des agglomérats poreux, qui s'imprègnent d'hydrocarbure bouillant et cèdent facilement leur eau.

ETUDE DE LA MARCHE DE L'APPAREIL FAITE PAR ADDITION AU  
TOLUÈNE OU AU XYLÈNE DE QUANTITÉS CONNUES D'EAU.

Pour cette étude, nous avons mis dans le ballon des quantités d'eau rigoureusement mesurées à la pipette de Baudin, et étudié les quantités retrouvées dans le tube décanteur, quand l'appareil a fonctionné comme il a été dit précédemment.

La graduation du tube décanteur doit au préalable être vérifiée à la pipette Baudin, si elle n'est pas exacte, les résultats sont corrigés en conséquence.

Les expériences ont été faites :

1° — Avec un appareil à réfrigérant droit (type Liébig) en employant successivement le toluène et le xylène.

2° — Avec un réfrigérant à boules.

Les résultats obtenus avec un appareil à réfrigérant droit, type Liébig, sont les suivants :

| Eau mise<br>en œuvre | Correspondance<br>de la graduation | XYLÈNE   |         |               | TOLUÈNE  |         |               |
|----------------------|------------------------------------|----------|---------|---------------|----------|---------|---------------|
|                      |                                    | Retrouvé | Corrigé | Retrouvé<br>% | Retrouvé | Corrigé | Retrouvé<br>% |
| 1                    | 0,95                               | 0,9      | 0,94    | 94            | 0,9      | 0,94    | 94            |
| 2                    | 1,95                               | 1,9      | 1,94    | 97            | 1,95     | 1,99    | 99,5          |
| 3                    | 2,90                               | 2,85     | 2,93    | 97,6          | 2,9      | 2,99    | 100           |
| 4                    | 3,95                               | 3,85     | 3,9     | 98            | 3,85     | 3,89    | 97,2          |
| 5                    | 4,95                               | 4,9      | 4,95    | 99            | 4,90     | 4,95    | 99            |

Ces chiffres montrent que l'erreur est toujours minime et inférieure au 1/10 de centimètre cube.

Le toluène semble donner une erreur moindre.

Nous avons ensuite utilisé un appareil muni d'un réfrigérant à boules ; la graduation du décanteur avait été reconnue exacte.

Le liquide employé était le xylène.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

| Quantité d'eau<br>mise en œuvre | Retrouvée |
|---------------------------------|-----------|
| 1 cm <sup>3</sup> .....         | 0,95      |
| 2 cm <sup>3</sup> .....         | 1,95      |
| 3 cm <sup>3</sup> .....         | 2,95      |
| 4 cm <sup>3</sup> .....         | 3,92      |
| 5 cm <sup>3</sup> .....         | 4,95      |

Avec cet appareil l'erreur est toujours comprise entre 0,05 et 0,10 et semble indépendante de la quantité d'eau introduite dans le ballon. Nous n'avons jamais pu abaisser l'erreur par défaut à moins de 0,05, même en prenant toutes les précautions indiquées lors de la description de l'appareil, c'est pourquoi dans nos dosages ultérieurs nous avons ajouté 0,05 à la quantité d'eau trouvée.

#### CHOIX DU VÉHICULE.

Le liquide employé pour entraîner l'eau doit être de densité inférieure à l'unité et pratiquement non miscible à l'eau.

On peut donc songer à employer :

- 1°) Le benzène,
- 2°) Le toluène,
- 3°) Le xylène (mélange des 3 isomères),
- 4°) Les carbures de la série grasse (essence de pétrole).

Le benzène bout à  $80^{\circ}$  et n'entraîne l'eau qui se trouve dans les corps que fort lentement.

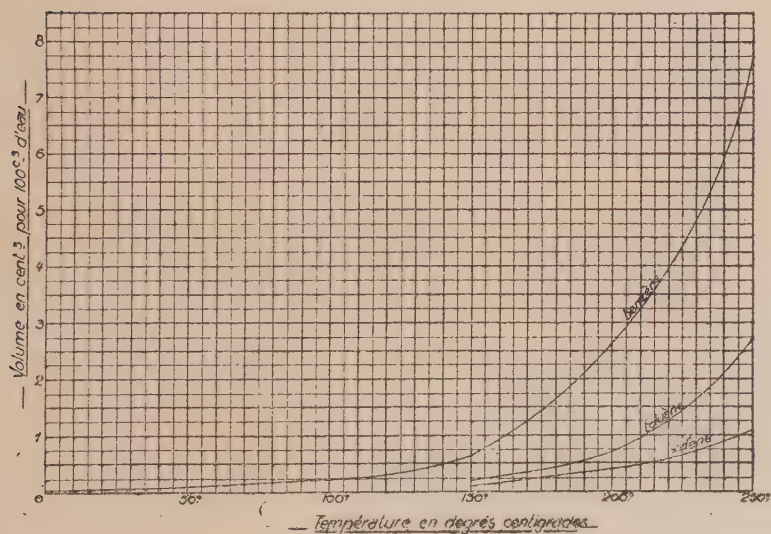
Par contre le toluène, point d'ébullition  $110^{\circ}$ , et le xylène, point d'ébullition  $136-143^{\circ}$ , enlèvent l'eau rapidement.

Les carbures de la série grasse ont l'avantage de dissoudre moins d'eau que ceux de la série aromatique, nous avons cependant choisi le xylène et le toluène parce qu'ils sont beaucoup plus faciles à se procurer que des carbures gras à point d'ébullition déterminé.

Or, dans bien des cas la quantité d'eau enlevée à un corps est fonction de la température à laquelle on opère.

Nous avons négligé jusqu'ici la solubilité de l'eau dans les carbures aromatiques, nous allons montrer que cette solubilité n'est pas suffisante pour introduire une cause d'erreur appréciable.

Solubilité des carbures dans l'eau



SOLUBILITÉ DU BENZÈNE, DU TOLUÈNE ET DU XYLÈNE DANS L'EAU.

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est moindre que celle de l'eau dans les hydrocarbures. Hill a calculé cette solubilité par cryoscopie à 0°, il trouve environ 0,15 % pour le benzène.

Herz (1) trouve que 100 volumes d'eau dissolvent à 22° 0,082 volumes de benzène (0,072 % en poids).

Hantzsch (2) obtient une solubilité de 0,113 % en poids de benzène à 25° par distillation fractionnée d'une solution saturée de benzène dans l'eau ; alors que Moore et Roaf (3) donnent une solubilité de 0,15 % à 15°.

Jaeger (4) détermina la solubilité de l'eau dans le benzène, le toluène et le xylène *sous pression* à plus de 100° et donna les résultats suivants :

| Température   | 100 | 150 | 200  | 250 |
|---------------|-----|-----|------|-----|
| Benzène ..... | 0,2 | 0,6 | 2,1  | 7,3 |
| Toluène ..... |     | 0,2 | 0,7  | 2,8 |
| Xylène .....  |     | 0,1 | 0,35 | 1,1 |

D'après ce tableau, nous avons construit les courbes ci-contre. On remarque que la solubilité du xylène est la moitié de celle du toluène, laquelle est le tiers de celle du benzène.

Il y a lieu de supposer que cette relation entre les trois solubilités se conserve à plus basse température et à pression atmosphérique. Ceci permet de se rendre compte

- (1) Herz — Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) 1898-31-2669.
- (2) Hantzsch — Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) 1899-30-295.
- (3) Moore et Roaf — Proceedings of the Royal Society (London) 1905-77 B-96.
- (4) Jaeger (A.) — Brennstoff Chemie (Essen) 1923-4-259.

de la solubilité du toluène et du benzène dans l'eau à la température ordinaire.

Si nous adoptons comme chiffres moyens :

0,12 % en poids pour le benzène à 15°, nous aurons 0,04 % en poids pour le toluène et 0,02 % en poids pour le xylène comme chiffres théoriques.

#### SOLUBILITÉ DE L'EAU DANS LES HYDROCARBURES.

La solubilité de l'eau dans les hydrocarbures est extrêmement faible ; sa détermination s'effectue de manière tout à fait différente suivant les auteurs.

Le procédé le plus simple, celui de Herz (1) consiste à agiter l'hydrocarbure avec de l'eau et observer la quantité nécessaire pour obtenir un trouble. C'est une méthode beaucoup trop imprécise, l'eau pouvant se trouver en émulsion avant l'apparition du trouble.

Groschuff (2) détermine la solubilité de l'eau dans les différents hydrocarbures en chauffant et en refroidissant des quantités déterminées de liquide en tube scellé et en observant la température de dissolution.

Sidwick (3) utilise la méthode cryoscopique, il mesure l'abaissement du point de congélation du benzène et connaissant le poids moléculaire de l'eau en déduit la solubilité.

Clifford (4) mesure la quantité d'eau entraînée par un courant d'air desséché par le chlorure de calcium, passant

- (1) Herz — *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft* 1898 - 31 - 2669.
- (2) Groschuff — *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie* (Leipzig) 1911 - 17 - 348.
- (3) Sidgwick — *Journal of chemical Society of London* (London) 1920 - 117 (tome II) - 1340.
- (4) Clifford — *Industrial and Engineering Chemistry* (Washington) 1921 - 13 - 628-631.

à travers le benzène saturé d'eau. Ses résultats beaucoup plus faibles que ceux de Groschuff indiquent qu'il n'enlève pas toute l'eau au benzène.

L'emploi de sodium agissant sur les hydrocarbures humides a également été proposé par Kahlbaum.



L'hydrogène dégagé était mesuré, mais cette méthode qui semble très sensible ne nous a donné aucun résultat.

Hill (1) calcule la solubilité de l'eau dans le benzène d'après la solubilité du perchlorate d'argent dans ces deux liquides.

Enfin Rosenbaum et Walton (2) ont mesuré la solubilité de l'eau dans le benzène et le toluène en mesurant l'hydrogène dégagé quand la solution est mise au contact de l'hydrure de calcium.

Ils ont donné les deux courbes de solubilité relatives au benzène et au toluène.

Nous avons cherché à déterminer la solubilité de l'eau dans le xylène qui est le véhicule employé de préférence dans nos expériences.

#### SOLUBILITÉ DE L'EAU DANS LE XYLÈNE.

Les méthodes de Herz et Groschuff nous ont paru tout à fait imprécises par suite des difficultés qu'il y a à voir l'apparition d'un trouble.

Le sodium en fils, même fraîchement préparé, mis au

(1) Hill — Journal of American Chemical Society (Washington D.C.) 1923 - 45 - 1143.

(2) Rosenbaum et Walton — Journal of the American Chemical Society (Washington D.C.) 1930 - 52 - 3568.

contact du xylène humide n'a donné qu'un dégagement insignifiant d'hydrogène, pratiquement nul.

Quant à l'hydrure de calcium indiqué par Rosembaum et Walton il nous a été impossible de nous en procurer.

Nous avons alors cherché à opérer sur de plus grandes quantités d'eau. Pour cela un litre de xylène saturé à une température donnée, est distillé jusqu'à obtention d'un distillat clair, ayant perdu toute opalescence, puis l'opération est encore prolongée quelques instants. Le xylène bouillant à 130°, la partie restée dans le ballon est rigoureusement anhydre.

Le problème revient à doser l'eau contenue dans 150 à 200 cm<sup>3</sup> de distillat.

Cette première opération comporte quelques précautions :

1° — Se servir d'appareils parfaitement desséchés.

2° — Avoir un réfrigérant suffisamment incliné pour que les gouttelettes d'eau ne restent pas adhérentes à ses parois.

3° — Opérer sur du xylène réellement saturé à une température donnée.

4° — Prélever le xylène saturé d'eau sans entraîner d'eau mécaniquement.

La dessiccation des appareils se fait à l'étuve.

Ces appareils sont :

a) Un grand ballon de cuivre de plus de 2 litres de capacité.

b) Un réfrigérant de Liébig.

c) Un petit ballon de 500 cm<sup>3</sup> en pyrex qui sert à recueillir le distillat.

d) Un ballon jaugé d'un litre.

Pour avoir une saturation complète du xylène, 2 litres

environ portés à 90° ou 100° sont agités avec un grand excès d'eau (4 à 5 cm<sup>3</sup>) dans un ballon en pyrex de 2 litres, le tout est ensuite abandonné à un refroidissement aussi lent que possible.

Pour cela le ballon est isolé thermiquement en l'entourant de coton.

Un thermomètre plongeant dans le xylène en indique la température.

Pour la détermination à 10° le tout était transporté dans une cave à température constante de 10°, pour celle à 25° à l'étuve électrique à 25°.

Pour celles à 45° et 60° on employait également l'étuve électrique vers 45° et 60°.

Après 7 à 8 heures environ pour 60°

12 — — 45°

et 24 — — 25° et 10°

on effectue le prélèvement.

L'eau mise en suspension par agitation et celle précipitant par refroidissement ont ainsi le temps de déposer, il y a une couche d'eau au fond du ballon et les parois sont tapissées de gouttelettes restées adhérentes.

On ne peut donc songer à verser directement le xylène saturé dans le ballon jaugé de un litre sans entraîner l'eau.

Voici quel dispositif nous avons employé pour éviter cet inconvénient.

Le ballon jaugé de 1 litre est fermé par un bouchon percé de 2 trous par lesquels passent 2 tubes de verre, pénétrant seulement de 2 à 3 centimètres dans le ballon.

L'un est relié à une trompe à vide, l'autre recourbé va plonger dans le xylène et se termine 3 à 4 centimètres au-dessus de la couche d'eau.

Lorsqu'on met la trompe en marche le ballon jaugé se

remplit de xylène prélevé au sein même du liquide sans la moindre trace d'eau entraînée mécaniquement.

Le ballon jaugé et le tube doivent être portés à une température légèrement supérieure à celle du xylène, sinon celui-ci se refroidit et l'eau précipitée se dépose sur les parois, de plus, il faut isoler le plus possible thermiquement les différentes parties de l'appareil.

Le litre de xylène prélevé est introduit immédiatement dans le ballon de cuivre desséché, auquel on a adapté le réfrigérant descendant. Le chauffage est d'abord modéré, puis quand le distillat coule clair on donne plusieurs coups de feu qui balayent le réfrigérant entraînant les gouttelettes adhérentes aux parois. Avant l'opération, il est préférable de rincer le réfrigérant avec du xylène sec.

L'opération terminée le petit ballon de pyrex contient 150 à 200 cm<sup>3</sup> d'un mélange de xylène opalescent et de quelques gouttes d'eau.

Pour doser cette petite quantité d'eau, nous avons songé à utiliser les différentes réactions chimiques de l'eau.

1° — Sur le sodium  $2 \text{ Na} + 2 \text{ OH}^2 = 2 \text{ OH Na} + \text{H}^2$   
et mesure de la quantité d'H dégagé.

2° — Le carbure de calcium  $\text{C}^2 \text{ Ca} + 2 \text{ OH}^2 = \text{C}^2 \text{H}^2 + (\text{OH})^2 \text{ Ca}$  et mesure du  $\text{C}^2 \text{H}^2$  dégagé.

3° — Sur l'azoture de magnésium



et dosage acidimétrique de l'ammoniaque.

Nous avons au préalable essayé ces différentes méthodes sur un mélange de xylène (100 cm<sup>3</sup>) et de petites quantités d'eau (30 à 35 centigrammes). Le sodium et le carbure de calcium ont donné des résultats très inférieurs aux chiffres théoriques. L'azoture de magnésium, au contraire,

semblait permettre de retrouver au dosage les quantités d'eau mises en œuvre.

L'emploi de ce produit présente quelques difficultés dues à sa préparation et à sa conservation.

### *Azoture de magnésium*

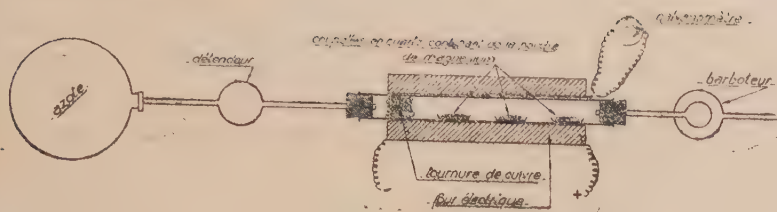
L'azoture de magnésium s'obtient par chauffage du magnésium à 800° dans un courant d'azote pur.

Le magnésium en poudre est contenu dans de petites nacelles de quartz remplies aux 2/3. Ces nacelles sont disposées à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé électriquement.

L'azote provient d'une bouteille de gaz comprimé. Après détente, il traverse une couche de tournures de cuivre portée au rouge pour le débarrasser des traces d'oxygène qu'il pourrait contenir. Un barboteur ovoïde placé à la sortie du tube de porcelaine et au quart rempli d'eau, permet de contrôler le débit d'azote qui s'effectue à la vitesse de 5 litres à l'heure.

On purge l'appareil et chauffe le tube de porcelaine à 800°. Après une heure à cette température le magnésium est quantitativement transformé en azoture. On refroidit l'appareil par un courant d'azote rapide. On sort les nacelles, on les vide aussi rapidement que possible de leur contenu (l'azoture de magnésium se présente sous la forme d'une substance jaune verdâtre, d'aspect fondu, qui se détache difficilement des nacelles). On pulvérise grossièrement le produit et on le place dans un dessiccateur à acide sulfurique à l'abri de l'humidité.

## Appareillage.



### DIMENSIONS :

#### *Four électrique :*

longueur : 45 cm.  
diamètre extérieur : 20 cm.  
diamètre intérieur : 7 cm. 5

#### *Tube de porcelaine :*

longueur : 100 cm.  
diamètre extérieur : 2 cm. 6  
diamètre intérieur : 2 cm.

#### *Nacelles de quartz :*

longueur : 7 cm. 5  
largeur : 1 cm. 3  
profondeur : 1 cm.

Une boucle placée à une extrémité de la nacelle permet son déplacement à l'intérieur du tube de porcelaine.

*Mesure de la Température.* — Couple platine, platine iridié. La soudure se trouvant placée au milieu du four.

*Rendement de préparation.* — Magnésium mis en œuvre 20 gr. (en 3 nacelles). Poids d'azoture recueilli 22 gr. Rendement 80 %.

*Conservation.* — L'azoture de magnésium doit être conservé dans une cloche à vide sulfurique et au moment de l'emploi on ne doit laisser entrer que de l'air préalablement desséché.

*Dosage par l'azoture de magnésium.*

Le ballon de pyrex de 1/2 litre contenant le mélange xylène et eau était adapté au même réfrigérant qui a servi à faire la distillation du xylène.

L'appareil monté, on enlève le ballon, on y ajoute 1 gramme à 1 gr. 5 d'azoture, on ferme aussi rapidement que possible et après un moment de contact on distille doucement.

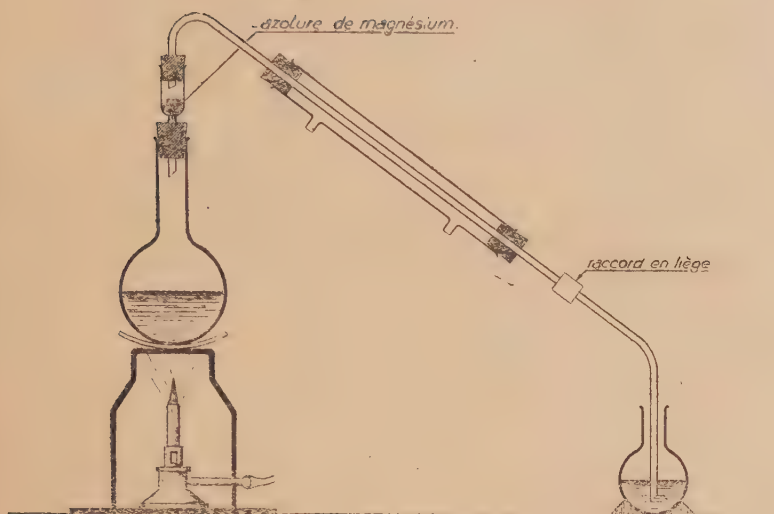
Le tube adapté à l'extrémité du réfrigérant plonge dans une solution sulfurique normale (30 cc.). L'ammoniaque fournie par la réaction  $N^2 Mg^3 + 3 OH^2 = 3 O Mg + 2 N H^3$  est absorbée par l'acide normal.

Quand on a distillé 30 à 40 cm<sup>3</sup> de xylène, on arrête la distillation, l'ammoniaque absorbée est dosée par différence avec une solution normale de soude en présence de rouge de méthyle comme indicateur coloré.

Lorsque nous avons essayé d'appliquer cette méthode au dosage de l'eau contenue dans le distillat de xylène, nous nous sommes aperçus qu'il était très difficile de faire entrer en réaction toute l'eau.

Les résultats étaient en effet toujours inférieurs et inconstants, d'autre part, le xylène distillé en présence d'azoture passait encore trouble contenant de l'eau en émulsion.

Pour essayer de faire réagir cette eau, nous avons interposé entre le ballon et le tube du réfrigérant, un tube entonnoir garni de coton de verre sur lequel nous mettions de l'azoture.



Les vapeurs d'eau et de xylène devaient ainsi traverser ce lit d'azoture.

Les résultats furent encore mauvais et le xylène ne passait pas anhydre.

Une autre modification consista à adapter à la partie verticale du tube du réfrigérant un petit manchon à circulation d'eau, on pouvait ainsi porter le xylène à une douce ébullition sans qu'il distillât.

Même dans ces conditions, les résultats n'étaient pas satisfaisants. Il semble que l'azoture se recouvre de xylène et ainsi isolé ne puisse plus arriver au contact de l'eau.

Nous avons alors cherché à utiliser tout simplement notre tube gradué à décantation.

La quantité d'eau mise en œuvre étant très petite, on opérait sur 2 litres de xylène prélevé comme précédemment, on distillait jusqu'à obtention de 250 à 300 cm<sup>3</sup> dans un ballon en pyrex de 500.

Ce ballon était ensuite adapté au tube décanteur déjà décrit et le dosage conduit comme il a été dit.

Comme nous l'avons vu, le contenu du petit ballon de 500 cc. est anhydre après quelques minutes de chauffe.

Seuls les 20 cm<sup>3</sup> de xylène se trouvant dans le tube gradué contiennent de l'eau en dissolution.

Soit  $a$  la quantité d'eau mesurée dans le tube pour l'expérience sur le xylène saturé à 25°.

La température du laboratoire était voisine à ce moment de 25°.

La quantité d'eau  $x$  contenue dans 2 litres de xylène sera :

$$x = a + \frac{x \times 20}{2000} \quad \text{d'où } x = \frac{a \times 100}{99}$$

Il est donc facile de faire cette correction de l'ordre du 1/100.

Pour les autres températures le chiffre à ajouter à  $a$  est toujours le même tant que la température du laboratoire reste la même.

Les chiffres obtenus après plusieurs expériences à quatre températures, nous ont permis de tracer une courbe de solubilité de l'eau dans le xylène entre 10° et 60°.

Les chiffres obtenus étaient les suivants :

*Température de saturation du xylène.*

|             |      |            |
|-------------|------|------------|
| à 11° ..... | 0,25 | par litre. |
| à 25° ..... | 0,28 | » »        |
| à 45° ..... | 0,37 | » »        |
| à 60° ..... | 0,47 | » »        |

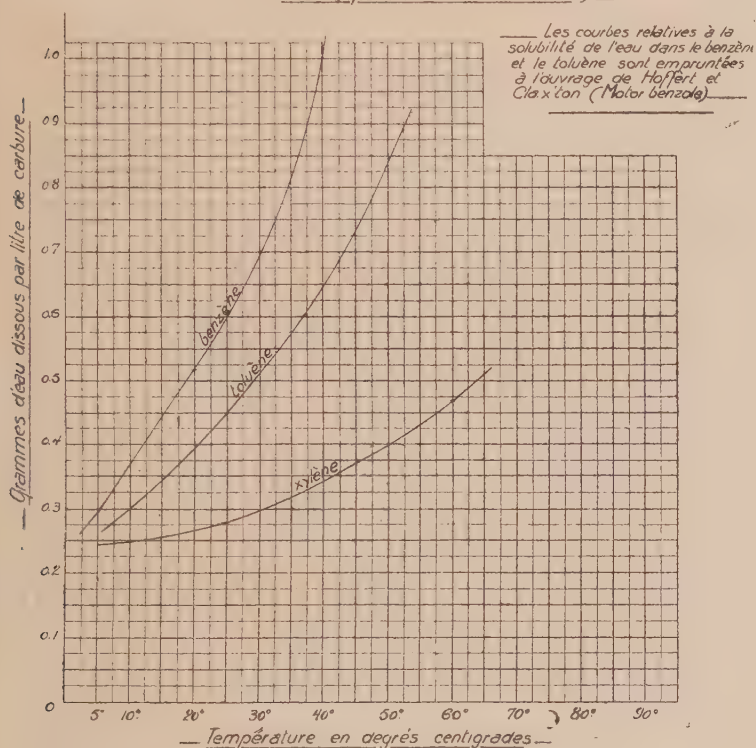
Nous allons maintenant chercher à déterminer l'ordre de grandeur de l'erreur par défaut, due à la solubilité de l'eau dans le xylène et le toluène.

Lorsque l'opération est terminée et que toute l'eau a distillé, il reste dans le ballon de l'hydrocarbure qui a été porté à l'ébullition et qui, par conséquent, est anhydre ; seul le solvant contenu dans le tube décanteur contient de l'eau en dissolution.

La capacité de ce tube décanteur est d'environ 20 cm<sup>3</sup>.

Il y a donc au maximum 20 cm<sup>3</sup> de xylène ou de toluène qui sont saturés d'eau.

Solubilités de l'eau dans les carbures aromatiques (Grammes d'eau dissous par litre de carbure à t°)



Or 20 cm<sup>3</sup> de xylène à 15° dissolvent 0,004  
 20 cm<sup>3</sup> de toluène à 15° dissolvent 0,008.

Ces quantités inférieures au 1/100 de centimètre cube peuvent être considérées comme négligeables.

Quant à la très faible dissolution des hydrocarbures dans l'eau, elle n'est pas une cause d'erreur appréciable.

On peut maintenant se demander lequel :

du xylène bouillant à 136-143°

ou du toluène bouillant à 110°

il faut employer.

Le xylène présente le grand avantage d'un point d'ébullition plus élevé, son emploi est indispensable dans tous les cas où le départ de l'eau s'effectue difficilement : produits dont la division n'est pas très poussée ou qui ont tendance à retenir leur eau d'hydratation.

Sa condensation dans le réfrigérant plus rapide que celle du toluène permet un chauffage plus intense et par conséquent une opération beaucoup plus rapide.

L'altération de certains produits à la température d'ébullition du xylène est en général négligeable car le produit est chauffé à l'abri de l'air.

La différence entre les points d'ébullition de l'eau et du xylène est assez considérable pour qu'une partie de l'eau monte dans le réfrigérant au-dessus de la limite de condensation du xylène, là elle se condense sur les parois sous forme de gouttelettes qui ne sont pas assez lourdes pour retomber dans le tube décanteur.

On entraîne cette eau, comme nous l'avons déjà indiqué, en versant 10 à 15 cm<sup>3</sup> de carbure par le haut du réfrigérant quand l'opération est terminée et l'appareil refroidi.

Le xylène se condensant rapidement dans le réfrigérant, la partie supérieure du tube décanteur contient au bout de quelques minutes de chauffe du xylène très chaud

que les gouttes d'eau tombant du fond du réfrigérant peuvent difficilement traverser.

Nous avons vu à propos de la description du tube décanteur les précautions à prendre pour éviter cet inconvénient.

On pourra donc admettre l'emploi du xylène en général et du toluène pour les corps qui perdent facilement leur eau. (Sels ayant tendance à s'effleurir (sulfate de soude). Corps se dissolvant dans le toluène).

---



## DEUXIÈME PARTIE

---

### INTRODUCTION

---

L'appareil et la méthode étant mis au point, le procédé a été essayé pour la détermination du taux d'humidité de produits divers industriels, alimentaires et pharmaceutiques.

Deux ou trois exemples ont été choisis dans les différents groupes de corps avec une série de dosages pour chaque corps.

C'est ainsi que nous avons pris :

- 3 corps gras
- 3 sels minéraux
- 1 extrait aqueux
- 1 extrait alcoolique, etc...

Nos premiers essais ont porté sur les corps auxquels la méthode semblait a priori le mieux convenir, les corps gras solubles dans les solvants organiques : beurre, lanoline.

Nous avons ensuite dosé l'humidité dans les sels minéraux, sulfate, carbonate, hyposulfite de sodium. Pour tous ces produits le taux d'humidité est quelque chose de rigoureux indépendant de la température à laquelle on opère, il peut être déterminé d'une façon absolue soit par dessiccation, à l'étuve ou au vide sulfurique, soit si l'on a affaire à des produits purs, par différence en dosant le pro-

duit anhydre contenu dans la prise d'essai par voie chimique.

D'autre part, ces produits ne se décomposant pas par la chaleur, surtout le sulfate et le carbonate de soude, on se trouve au point de vue de l'étude des résultats dans des conditions précises.

Nous avons étendu la méthode aux corps hétérogènes solubles ou non dans les carbures et contenant de l'eau sous divers états : interposition, hydratation, composition, etc... mais se divisant facilement : farine, féculs, poudres végétales, puis aux corps compacts : pommes de terre, viande, etc...

En dernier lieu, nous avons expérimenté sur des corps sucrés, des extraits et en général des produits compacts et collants (savon, fromage). Après plusieurs essais infructueux, la légère modification de notre technique indiquée dans la première partie, nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

Nous avons ainsi appliqué le procédé à l'ensemble de la chimie analytique, en nous efforçant de choisir des exemples qui forment des cadres.

Par exemple, le dosage étant utilisé pour le sulfate de soude, on peut facilement s'en servir pour le phosphate, le sulfate de magnésie, etc...

Les résultats exacts obtenus avec le beurre, la lanoline, le cérat permettent d'appliquer aux pommades en général,

Les produits étudiés ont ensuite été rangés en :

pharmaceutiques  
industriels  
alimentaires.

## Produits pharmaceutiques

### GOUDRON — GOUDROLINE — HUILE DE CADE.

La présence de l'eau dans le goudron peut susciter de nombreuses difficultés pour les achats et ventes.

L'eau s'y trouve, en effet, dissimulée sous forme de fines gouttelettes que la viscosité du goudron empêche de se rassembler à la surface. D'autre part, cette eau contient en général une proportion telle de sels ammoniacaux que la densité de l'eau et du goudron sont très voisines, la séparation ne peut se faire.

Pour le dosage de cette eau on ne peut songer à un dosage à l'étuve qui n'enlèverait pas l'eau, mais provoquerait le départ d'autres produits volatils.

Kraemer et Spilker (1) dosent l'eau en distillant lentement 1 kilog. de goudron dans un alambic métallique pouvant en contenir 2 kilog. La distillation est continuée tant qu'il passe un liquide contenant encore de l'eau.

On peut pour faciliter l'opération, ajouter 1/2 kilog d'huile lourde de goudron.

Le distillat est reçu dans une éprouvette graduée. On mesure le volume d'eau qui se trouve au fond de l'huile surnageant.

Becker donne un autre procédé qui se rapproche du précédent ; il consiste à distiller le goudron dans le vide en faisant éventuellement rentrer de l'air pour faire tomber la mousse que le goudron forme très facilement au début.

La technique par entraînement semble convenir tout à fait à ces produits solubles dans les hydrocarbures aromatiques, plusieurs essais effectués sur le goudron, la goudro-

(1) Muspratts *theoretische, praktische und analytische Chemie*  
4<sup>e</sup> édition, tome VIII, page 4.

line, l'huile de cade ont donné très rapidement des résultats tout à fait concordants.

| Résultats :           | Prise d'essai : |
|-----------------------|-----------------|
| Goudron : 2 %         |                 |
| Goudroline : 1,6 %    | 50 gr.          |
| Huile de cade : 1,5 % |                 |

#### LANOLINE, COLD CREAM, CÉRAT.

La graisse de laine, les composants du cold cream et du cérat, en dehors de l'eau, sont solubles dans le toluène et le xylène. La solution s'effectue très facilement à chaud, et on se trouve à peu près ramené aux conditions théoriques d'essai de l'appareil — le ballon contenant un mélange d'hydrocarbure bouillant et d'eau en nature.

Pour le cérat et le cold cream le dosage par entraînement permet de retrouver exactement l'eau mise en œuvre aux erreurs d'expérience près.

Pour la lanoline nous avons opéré comparativement à l'étuve et au vide sulfurique.

##### *Résultats :*

| Prise d'essai | Etuve à 100-105 | Vide sulfurique | Appareil |
|---------------|-----------------|-----------------|----------|
| 10 gr.        | 34,2 %          | 34 %            | 34 %     |

Comme application nous avons dosé l'eau dans une pommade contenant outre l'excipient soluble dans le xylène, de l'eau, des corps minéraux et une essence.

L'emploi de l'appareil a permis de retrouver exactement la quantité d'eau mise en œuvre dans la préparation ; à l'étuve au contraire le départ d'une partie de l'essence faussait les résultats.

#### SELS MINÉRAUX.

Le dosage, par notre procédé, de l'humidité des pro-

duits solubles dans les hydrocarbures ayant donné des résultats comparables à ceux fournis par les méthodes pondérales, nous avons abordé les produits insolubles dans les solvants organiques.

Le sulfate de soude efflorescent tout à fait stable à la température à laquelle nous opérons constitue un exemple particulièrement commode.

Nous avons dosé l'eau dans le sulfate de soude cristallisé ; d'une part à l'étuve à 100°, d'autre part avec notre appareil, une prise d'essai de 6 à 7 gr. de sulfate de soude était introduite dans le ballon, chauffé ensuite doucement ; le sulfate de soude reste au fond ; dès que les hydrocarbures bouillent, l'eau de cristallisation distille, l'opération est presque aussi rapide que si l'eau était à l'état libre.

Si le sulfate de soude employé n'est pas trop effleuré, il se dissout dans son eau de cristallisation, puis l'eau étant entraînée, il précipite blanc et anhydre.

Les résultats obtenus identiques à ceux de l'étuve, aux erreurs d'expérience près permettent de conclure à une dessiccation complète du produit.

Nous avons ensuite appliqué notre procédé à d'autres produits chimiques purs :

Carbonate de soude

Hyposulfite

Sous-nitrate de bismuth.

Pour l'hyposulfite et le carbonate la détermination du taux d'humidité était effectuée avec notre appareil et par dosage chimique du produit anhydre contenu dans une prise d'essai.

Le carbonate était dosé par acidimétrie, avec l'acide sulfurique normal et l'hélianthine comme indicateur.

L'hyposulfite par l'iode N/10.

Les taux d'humidité ainsi obtenus étaient exactement les mêmes que ceux fournis par l'appareil, dans lequel l'hyposulfite ne subissait aucune altération et pouvait, après reprise par l'eau, donner un produit cristallisé parfaitement blanc.

Pour le Sous-nitrate de Bismuth, nous avons dosé l'humidité à 105-110° à l'étuve et par entraînement à la vapeur de xylène ; l'eau étant retenue énergiquement par ce produit, le toluène donne des résultats inférieurs à ceux de l'étuve.

Nous concluerons donc à l'emploi du xylène pour les produits qui cèdent difficilement leur eau et pour la dessiccation desquels une température de 110° est nécessaire à l'étuve.

*Résultats :*

| Poids de la<br>prise d'essai | Etuve | Vide sulfurique | Appareil |
|------------------------------|-------|-----------------|----------|
| 5 gr. sulfate de soude       | 43 %  | 43 %            | 42,8 %   |
| 50 » sous-nitrate bismuth    | 2,2 % | 2,2 %           | 2,2 %    |

*En résumé.* — Les résultats obtenus avec des produits homogènes insolubles dans les hydrocarbures, mais dont le taux d'humidité est un nombre précis, indépendant des procédés de dosage, permet d'étendre la méthode aux corps insolubles dans les hydrocarbures.

**SELS ORGANIQUES INSOLUBLES DANS LES HYDROCARBURES.**

Les sels minéraux dans lesquels nous avons dosé l'humidité étaient pratiquement indécomposables par la chaleur, on pouvait se demander si avec les corps organiques il n'y aurait pas surchauffe et décomposition des produits.

Nos expériences ont porté sur :

Le sulfate de quinine

### Le glycérophosphate de Calcium.

L'extraction de l'eau qu'ils contiennent est un peu plus longue que pour les sels minéraux déjà étudiés et il est préférable d'utiliser le xylène comme véhicule.

Les résultats fournis par notre appareil sont identiques à ceux de l'étuve, les corps ne subissent aucune altération, ils ne jaunissent pas et le point de fusion du sulfate de quinine reste le même.

#### Résultats :

| Poids de la<br>prise d'essai        | Etuve<br>(110-115°) | Vide sulfurique | Appareil<br>(xylène) |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| Glycérophosphate de<br>chaux 20 gr. | 7,2 %               | 7,2 %           | 7,2 %                |
| Sulfate quinine 10 gr.              | 11,7 %              | 11,3 %          | 11 %                 |

#### POUDRES VÉGÉTALES.

La dessiccation des poudres végétales a une grande importance, surtout au point de vue de leur conservation.

Les indications du Codex à ce propos sont les suivantes:

« Malgré le soin que l'on a dû prendre de sécher exactement à l'étuve les matières que l'on veut pulvériser, il arrive presque toujours que celles-ci absorbent une certaine quantité d'humidité pendant l'opération. Cette humidité nuirait à la conservation du médicament. La poudre étant préparée on l'expose de nouveau pendant quelque temps à l'étuve, puis on la place dans des vases bien secs que l'on bouche hermétiquement et que l'on dispose dans un lieu bien sec à l'abri de la lumière ».

Dans la pratique ces prescriptions sont rarement observées et les poudres au contact de l'air peuvent absorber une assez forte proportion d'eau.

Le Codex n'indique aucun procédé de dosage, permettant de se rendre compte de leur degré d'hydratation.

Pour certains produits industriels comme le tabac, ou agricoles comme le fourrage, le dosage de l'eau a également une grosse importance.

Les conditions de dessiccation des poudres végétales sont essentiellement variables suivant la forme sous laquelle se trouve l'eau : eau hygroscopique, eau retenue par des sels déliquescents, eau combinée... et selon la température à laquelle on opère.

Dans les dosages par pesées, différentes causes d'erreurs peuvent intervenir : par excès, départ de substances volatiles (essences), par défaut, fixation d'oxygène ou de  $\text{CO}^2$ , un exemple typique sera fourni par les produits riches en huile siccative (farine de lin et poudre de fenugrec) dont les composants non saturés fixent à l'étuve de l'oxygène.

La détermination du taux d'humidité a été étudiée dans :

La poudre de réglisse,

La poudre de fenugrec,

La farine de lin.

1°) *Poudre de réglisse.*

Pour la poudre de réglisse, les résultats de l'appareil concordaient avec ceux de l'étuve et de la cloche à vide (ces derniers étant cependant légèrement inférieurs).

2°) *Poudres végétales renfermant une huile siccative.*

Farine de lin.

Poudre de fenugrec.

Pour ces produits, les résultats du vide sulfurique étaient comparables à ceux de l'appareil, ces derniers étant un peu supérieurs, mais l'étuve fournissait des résultats nettement inférieurs même à 110-115°.

A la chaleur en effet l'évaporation de l'eau s'effectue en même temps que se produit l'oxydation des corps gras, c'est la résultante de ces deux phénomènes que l'on observe.

Il est facile de se rendre compte de cette oxydation en mettant à l'étuve la capsule sortant de la cloche à vide sulfurique : il y a encore départ de petites quantités d'eau, mais l'augmentation de poids due à l'oxydation l'emporte, elle est en général de 1 à 2 % et varie suivant la richesse en huile de la poudre et son degré d'oxydation préalable.

Pour la farine de lin la fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des composés non saturés faussait les résultats du dosage à l'étuve de 20 % environ, pour le fenu-grec de 10 %.

*Résultats :*

|                    | Etuve  | Vide sulfurique | Appareil |
|--------------------|--------|-----------------|----------|
| Poudre de réglisse | 11,2 % | 10,9 %          | 11 %     |
| Fenugrec           | 8,5 %  | 9,5 %           | 9,7 %    |
| Farine de lin      | 7,3 %  | 9 %             | 9,2 %    |

LES EXTRAITS.

Les extraits sont une des formes pharmaceutiques courantes où la proportion d'eau joue le rôle le plus important, tant au point de vue de la conservation que de l'utilisation pratique. Certains durcissant à la longue mais le plus grand nombre s'hydratant et devenant des milieux favorables au développement des moisissures. Cette hydratation amène en même temps une dilution c'est-à-dire un appauvrissement en principes actifs.

Le Codex ne donne la teneur en eau que pour les extraits fermes, qui séchés à 110°, ne doivent pas contenir plus de 15 à 20 % de leur poids d'eau.

Dans la définition des extraits secs, fermes et mous,

il y aurait cependant intérêt à établir un rapport fixe entre ces définitions de secs, fermes et mous et la teneur en eau du produit.

D'autre part, il faut remarquer que ces définitions ne peuvent s'appliquer qu'à des extraits récemment préparés ou parfaitement conservés. Certains de ces produits étant excessivement sensibles à des variations de l'humidité, il y aurait intérêt dans bien des cas à pouvoir vérifier par un dosage d'eau l'état de conservation d'un produit (en particulier pour les extraits de sucs de plantes).

Nous trouvons dans la thèse de Trouillet (1) une discussion sur les méthodes de dosage de l'humidité dans les extraits.

Tous les procédés indiqués par l'auteur consistent à chauffer à l'étuve une quantité déterminée de produit, mais l'obtention d'un extrait tout à fait sec est particulièrement difficile et c'est l'artifice employé pour obtenir une dessiccation complète qui varie avec les auteurs.

*Les procédés employés sont les suivants :*

1°) On triture 2 gr. d'extrait avec du sable, on dessèche à l'étuve à eau à 98°-100° (pharmacopée Belge).

2°) 0 gr. 50 dissous dans un peu d'eau sont desséchés au bain-marie puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant (procédé proposé par Patrouillard et Michel pour le Codex).

3°) On opère sur une prise d'essai minime 0 gr. 10 qu'on dessèche à 105-110° jusqu'au poids constant (procédé de Kordes et Gérard).

4°) Léger dissout 0 gr. 20 environ d'extrait dans un peu d'eau, dessèche au bain-marie puis à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

(1) Trouillet — Humidité et Cendres de certains extraits officinaux. Thèse de doctorat en pharmacie. Paris, 1929.

Trouillet donne ensuite son procédé voisin de celui de Léger, il opère sur environ 1 gramme de produit qu'il étale sur le fond d'un cristalliseur en verre de Bohême de 50 mm.; pour les extraits fermes il faut d'abord les ramollir au bain-marie avec un peu du solvant ayant servi à la préparation de l'extrait.

L'étuve est réglée de façon à rester entre 100 et 105° l'évaporation étant plus rapide au-dessus de 100° et cela sans inconvénient pour le produit.

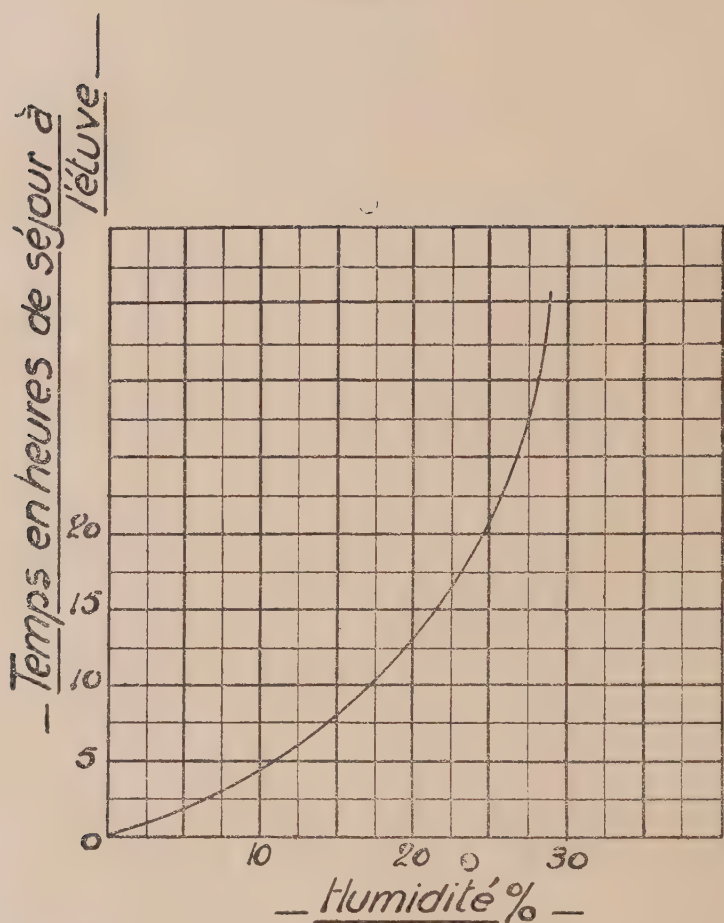
Si ce dernier, par suite d'une brusque évaporation de l'eau, se boursouffait, ce que l'on peut éviter en laissant le cristalliseur au bord de l'étuve pendant quelque temps, on crèverait les poches déjà sèches avec une épingle.

Le produit est laissé à l'étuve jusqu'à poids constant c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées à quatre heures d'intervalle donnent le même poids à 1/2 milligr. près.

Le temps de chauffe est variable et va de 36 à 60 heures suivant la température de l'étuve et surtout la nature du produit.

La dessiccation terminée le cristalliseur toujours muni de sa plaque de verre est mis à refroidir dans un dessiccateur à acide sulfurique, puis, comme malgré la présence du chlorure de calcium dans la balance, la fixation d'eau sur les extraits ainsi desséchés est très rapide, il faut faire la pesée le plus rapidement possible.

On obtient ainsi des résultats à moins de 1 %, la courbe de dessiccation a sensiblement la forme ci-dessous ; Trouillet insiste sur la nécessité du temps de chauffe qu'il indique et montre qu'après un séjour de très longue durée à l'étuve, les extraits contiennent encore un peu d'eau, car, dit-il, si on pratiquait la dessiccation dans le vide à 60° on trouverait des chiffres plus élevés de 2 à 5 %.



Nous avons dosé l'humidité dans deux extraits du Codex :

Un extrait aqueux, celui de réglisse.

Un extrait alcoolique, celui de kola.

Nous comparons les résultats fournis par notre appareil avec ceux que nous obtenions par la méthode de Trouillet, les temps de chauffe indiqués par cet auteur ne sont nullement exagérés.

Pour le dosage par entraînement au xylène, 7 à 8 grammes d'extrait sont pesés sur un papier desséché, on introduit l'extrait plié dans le papier à l'intérieur du ballon contenant déjà le sable desséché et du xylène.

L'opération est ensuite continuée comme il a été indiqué. Au bout de 15 à 20 minutes d'ébullition il ne distille plus d'eau, le chauffage est arrêté et la lecture faite avec les précautions habituelles.

Le dosage terminé, le ballon vidé et rincé au xylène présente une paroi interne nette, l'extrait n'a donc pas adhéré au verre.

Le contenu du ballon est jeté sur un filtre, le xylène s'écoule, il reste l'extrait aggloméré au sable : une masse poreuse imbibée de xylène s'effritant entre les doigts comme l'extrait sec de ratanhia fraîchement préparé.

Si on agite un fragment de cet agglomérat avec le solvant qui a servi à préparer l'extrait, ce dernier se dissout en donnant une solution limpide et le sable tout à fait net de produit organique se dépose. L'extrait n'a donc subi aucune altération.

Les résultats ainsi obtenus ont toujours été plus élevés que ceux de l'étuve, il faut en conclure, comme l'indique Trouillet, qu'une partie de l'eau n'est pas enlevée lors de la dessiccation à l'étuve.

Le seul inconvénient est la prise d'essai importante qui est nécessaire au dosage (10 à 20 gr.).

*Résultats :*

|                                  | Etuve   | Appareil |
|----------------------------------|---------|----------|
| (séjour à l'étuve de 18 à 36 h.) |         |          |
| Extrait de réglisse              | 24,1 %  | 25,3 %   |
| Extrait de kola                  | 19,05 % | 20,2 %   |

## Produits industriels

### HOUILLE.

Les combustibles bruts surtout la houille et la lignite laissent dégager à une température peu élevée des carbures d'hydrogènes et il est difficile d'effectuer la dessiccation à une température dépassant 100°.

Un chauffage énergique ou même la prolongation du chauffage détermine d'autre part une augmentation de poids par suite d'une absorption d'oxygène.

Pour les houilles anciennes, l'anhracite et le coke, on peut utiliser le procédé suivant.

On pèse une grande quantité de menus fragments dans une boîte en tôle à bords peu élevés, la balance employée doit permettre de peser 5 kgs à 1 décigramme près, on fait sécher complètement à l'air la quantité pesée (1 à 2 kgs), puis on détermine la perte de poids.

L'échantillon est ensuite finement moulu, puis pesé de nouveau après dessiccation à 105°.

Soit  $a$  % le poids de substance sèche après la première dessiccation,

$p$  % le poids d'eau perdu pendant la deuxième dessiccation à 105°.

100 parties de substance primitive auraient perdu à l'étuve à 105°

$$p \times a$$

---


$$100$$

la proportion d'eau est donc :

$$(p \times a)$$

$$100 - a + \frac{(p \times a)}{100}$$

$$100$$

La houille de formation récente et les lignites s'oxydent

pendant cette opération, aussi est-il préférable de les sécher dans un courant de gaz carbonique ou d'azote. On peut employer à cette fin une étuve munie de tubes de verre horizontaux dans lesquels on introduit de grandes nacelles en porcelaine contenant un poids connu de charbon, les nacelles sont placées dans un tube de verre mince muni d'un bouchon rodé.

Les tubes de verre qui traversent l'étuve peuvent être effilés à une extrémité, ce qui permet de les relier à des appareils d'absorption et de contrôler directement la perte d'eau.

Nous avons dosé l'humidité du charbon (anthracite) à l'étuve et par entraînement à la vapeur de xylène.

Les résultats de l'étuve étaient légèrement inférieurs à ceux de l'appareil.

Pour les lignites et les houilles de formation récente, la dessiccation du produit contenu dans le ballon de pyrex s'effectuant en atmosphère de vapeurs d'hydrocarbures, il n'y a pas lieu de craindre l'oxydation.

On peut donc conclure à l'emploi de l'appareil pour le dosage d'eau dans les charbons et lignites en général, en remarquant toutefois qu'il est nécessaire d'opérer sur une prise d'essai de 50 grammes au moins, ce qui exige dans le montage de l'appareil un ballon d'un demi-litre de capacité au moins.

*Résultats :*

| Prise d'essai | Etuve | Appareil |
|---------------|-------|----------|
| 50 gr.        | 4,4 % | 4,2 %    |

AMIDON.

L'amidon ainsi que la fécule de pomme de terre du commerce ne sont jamais chimiquement purs et renferment

toujours de l'eau en plus ou moins grande quantité. Ils contiennent, suivant la matière première, de petites quantités de matières végétales et suivant le mode de préparation tantôt du carbonate de soude, tantôt de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et dans l'amidon préparé par fermentation de l'acide lactique.

L'essai de l'amidon se réduit généralement à la détermination de l'eau et des acides et à un examen microscopique.

Le dosage de l'eau dans l'amidon peut s'effectuer à l'étuve (méthode H. Pellet).

Cet auteur indique que pour le dosage de l'eau dans la fécule, il est indispensable ainsi que cela a été également reconnu par quelques chimistes, de commencer la dessiccation à une température ne dépassant pas 60° au moins pendant une heure.

Lorsque la plus grande proportion de l'eau est éliminée la capsule est transportée dans l'étuve à 103-105° pour achever la dessiccation jusqu'à poids constant.

Pour la dessiccation H. Pellet recommande l'emploi de capsule de nickel à grande surface, environ 75 à 85 mm. de diamètre.

Dans la pratique industrielle cette méthode compliquée est remplacée par des procédés permettant de déterminer facilement et plus rapidement la teneur en eau.

Méthodes de Scheibler, de Block, de Saare, d'Hoffmann, etc...

#### *Méthode de SHEIBLER (1).*

Cette méthode repose sur le principe suivant : l'amidon qui renferme plus de 11,4 % d'eau cède facilement

(1) Scheibler — Dingler polytechnisches Journal, 1869, tome 192, page 504.

l'excédent à l'alcool à 90° Tralles (poids spécifique 0,8339) tandis qu'un amidon plus pauvre en eau prend lui-même de l'eau à cet alcool jusqu'à ce qu'il ait atteint une teneur de 11,4 %, l'augmentation ou la diminution de la teneur en eau de l'alcool employé est facile à déterminer par son poids spécifique.

D'après Scheibler, on verse dans un flacon bouchant à l'émeri 100 cm<sup>3</sup> (83 gr. 39) d'alcool à 90° Tralles avec 83,39 = 41 gr. 7 d'amidon.

---

2

Le flacon est agité fréquemment pendant une heure, puis après filtration sur un filtre sec, on détermine le poids spécifique de l'alcool écoulé à l'aide de la balance de Mohr ou d'un aéromètre.

Scheibler a déterminé par une série d'expériences les variations de poids spécifique que subit l'alcool au contact d'amidon à différentes teneurs en eau et il a dressé une table indiquant la teneur en eau de l'amidon qui correspond au poids spécifique de l'alcool.

*Méthode de BLOCH (1).*

Sous le nom de féculomètre, Bloch a introduit dans la pratique un instrument qui a pour but principal la détermination de la teneur en eau de la fécule de pomme de terre.

La méthode est basée sur le fait que la fécule pure (non altérée par la chaleur ou l'action des acides) mise en contact avec un excès d'eau en absorbe une partie en formant un hydrate qui occupe un volume constant. 10 grammes de fécule parfaitement sèche délayée dans l'eau

(1) Bloch — Dingler polytechnisches Journal, 1874, Tome 213, page 172.

occupent après qu'on les a laissés déposer un volume de 17 cm<sup>3</sup> 567, si maintenant on traite de la même manière une fécule contenant une quantité quelconque d'humidité, le précipité qui se déposera aura un volume plus petit et en rapport avec la proportion d'eau contenue dans la fécule.

La mesure du volume du précipité se fait avec l'instrument construit par Bloch appelé féculomètre ; cet appareil se compose de deux tubes de verre de diamètres différents et soudés ensemble. Le tube inférieur gradué et fermé à sa base a 22 cm. de longueur et 16 mm. de diamètre intérieur. Le tube supérieur bouché à l'émeri a une longueur de 18 cm. et un diamètre intérieur de 28 mm.

Pour effectuer une expérience, on triture avec de l'eau de façon à obtenir une bouillie bien homogène 10 gr. de fécule et on introduit le mélange dans le féculomètre avec de l'eau, on lave bien le vase où l'on a effectué le mélange, on ajoute cette eau dans l'instrument, on bouche celui-ci et on agite soigneusement.

On fait tomber dans le tube la fécule qui adhère aux parois et on laisse reposer une ou deux heures.

Avec de la fécule fine il se forme un dépôt blanc nettement limité.

D'après les expériences de Bondonneau (1) le féculomètre, exact dans la plupart des cas, ne permet pas de reconnaître 2 à 3 % d'impuretés. Mais les résultats obtenus sont tout à fait faux lorsque la fécule contient de petites quantités de fibres végétales (avec 0,2 % de fibre on a trouvé 3,25 % de fécule en trop).

Lorsque la fécule est avariée ou contient d'autres subs-

(1) Bondonneau — Dingler polytechnisches Journal, tome 211, page 397 et tome 213, p. 172.

tances, elle ne dépose pas dans le tube, dans ce cas le féculomètre ne peut être employé pour le dosage de l'eau.

D'après les expériences de Saare (1), les indications du féculomètre sont tout à fait incertaines car le principe de l'appareil est faux.

Déjà de faibles impuretés (telles que des débris de cellules) suffisent pour modifier complètement le dépôt de la fécule et il est également modifié par le rapport des grains fins et gros, l'instrument donne habituellement 3 à 4 % d'eau en trop pour des produits de première qualité.

#### *Méthode de SAARE (2).*

Cette méthode repose sur le fait que le poids spécifique de la fécule sèche est en moyenne de 1,65.

On pèse dans une capsule de porcelaine tarée 100 gr. de fécule et on ajoute de l'eau distillée à 17°5 C. de façon à former un lait clair. Ce lait est alors versé dans un ballon de verre de 250 cc. de capacité, la capsule est rincée avec de l'eau que l'on ajoute dans le ballon en évitant toute perte.

On remplit alors celui-ci avec de l'eau distillée à 17°5 C jusqu'au col de façon que le ménisque inférieur coïncide avec le trait.

Le ballon est alors pesé et du poids obtenu on retranche le poids déterminé une fois pour toutes du ballon sec.

Le nombre ainsi trouvé permet à l'aide d'une table d'obtenir directement la teneur en eau de la fécule, la méthode donnerait en 30 minutes l'eau à 0,5 % près.

(1) Saare — Fabrikation der Kartoffelstärke, page 257.

(2) Saare — Fabrikation der Kartoffelstärke, page 509.  
d'après Post et Neumann — Analyse chimique appliquée aux essais industriels, Tome II, page 424 — traduit de l'allemand par Gauthier-Hermann et fils éditeur, Paris, 1910.

*Méthode d'HOFFMANN (1).*

Hoffmann a donné une méthode qui est semblable à celle de Marcusson pour les pétroles.

On chauffe 50 gr. d'amidon avec 400 gr. d'essence de térébenthine et 10 cc. de toluène pendant 5 minutes à 50°, puis pendant 5 minutes à 140° C. On maintient à cette température, ensuite on élève la température en 4 ou 5 minutes à 155°.

Le bec Bunsen est alors enlevé quand la température s'est abaissée à 140°, on lit la quantité d'eau écoulée dans le vase gradué.

On ajoute à la lecture le nombre constant de 0,2 pour tenir compte de l'eau dissoute dans l'essence de la térébenthine.

Le volume lu, plus 0,2 multiplié par 2 donne la teneur centésimale en eau de la fécule.

Nous nous retrouvons pour le dosage de l'eau dans l'amidon exactement dans les mêmes conditions que pour la farine.

Les avantages du procédé volumétrique par entraînement sont ici les mêmes. C'est un procédé pratique dans l'industrie ; d'un emploi aussi commode que les autres dosages indirects il semble plus précis et plus sûr.

Nous avons dosé l'eau par l'étuve, le vide sulfurique et par notre appareil.

L'amidon, même avec le xylène comme véhicule, ne jaunit pas.

(1) Wochenschrift für Brauerei, 1903, n° 31  
d'après Post et Neumann, Tome II, page 425.

Les résultats sont les suivants :

| Prise d'essai | Etuve<br>(100-105°) | Vide sulfurique | Appareil |
|---------------|---------------------|-----------------|----------|
| 12 à 15 gr.   | 13,3 %              | 12,8 %          | 13 %     |

#### POMMES DE TERRE.

##### *Intérêt de ce dosage.*

Les matières premières servant à la fabrication de l'amidon et de la fécule sont essayées régulièrement de même que le produit de cette préparation.

La valeur commerciale de la pomme de terre destinée à la féculerie ou à la distillerie dépend en effet de la richesse en fécule.

Il existe des méthodes chimiques de dosage qui sont évidemment les seules précises mais ces méthodes ne peuvent être employées dans l'industrie de la fécule. Les procédés couramment utilisés consistent à déterminer la densité d'un lot de pommes de terre en mesurant le volume d'eau déplacée par un poids connu de substance.

La teneur en eau et la richesse en fécule sont déduites de cette densité à l'aide de tables, en admettant qu'il existe un rapport constant entre la densité d'un tubercule et sa richesse en fécule.

D'autre part, d'après Balland, la proportion d'eau est indépendante de la grosseur de la pomme de terre et de la variété, elle paraît étroitement liée à la nature du sol.

C'est ainsi qu'une même variété d'early rose a donné 80,50 % d'eau en Bourgogne et 65,5 en Bretagne, soit une différence de 13 %.

Les très nombreuses méthodes de mesure de la densité ne seront pas décrites ici, on admet en général qu'avec de

bons procédés on arrive à déterminer la fécule à plus ou moins 2 % près.

Les travaux de Behrend Maercker et Morgen (1), auteurs des tables les plus employées, ont montré que la méthode de détermination de la fécule par la densité a été très surfaite au point de vue de son exactitude et de sa sûreté.

Pour un même poids spécifique la teneur en substance sèche n'est pas constante, elle varie de plus ou moins 0,5 à plus ou moins 4,9 %. Les variations sont dues à la présence d'un nombre plus ou moins considérable de petites cavités remplies d'air qui influent beaucoup sur le poids spécifique.

Par contre, la différence entre la teneur en eau des substances sèches et en fécule est d'après les travaux des mêmes auteurs sensiblement constante et égale à 5,752, cela provient de ce que les matières autres que la fécule contenues dans les pommes de terre ne présentent que de très faibles variations.

Donc la détermination du pourcentage d'eau d'un échantillon permet d'obtenir assez régulièrement la teneur en fécule.

Nous n'avons pas effectué le dosage de la fécule comparativement à celui de l'eau mais contrôlé les résultats de l'appareil par des dosages à l'étuve à 100-105° et au vide sulfurique.

Les chiffres obtenus différaient toujours de moins de 1 %.

#### *Technique du dosage.*

Le dosage doit s'effectuer sur un échantillon moyen.

(1) Agrikulturchemisches. Zentrablatt, 1880, page 452.

Il est préférable, quoique la teneur en eau soit indépendante de la grosseur de la pomme de terre, de raper ou couper en tranches minces des morceaux de tubercules différents.

Le produit ainsi divisé est mélangé, une prise d'essai de 5 à 10 gr. est introduite dans le ballon avec le papier qui a servi à la pesée.

Le départ d'eau s'effectue très rapidement surtout avec le produit pulvé sans qu'il soit nécessaire d'employer de sable et sans décomposition appréciable du produit.

*Résultats :*

| Prise d'essai | Étuve | Vide sulfurique | Appareil |
|---------------|-------|-----------------|----------|
| 5 gr.         | 76 %  | 75,8 %          | 76 %     |

SAVON.

Les traités élémentaires de chimie analytique indiquent de couper le savon sous forme de petites écailles très minces que l'on dessèche à 105°.

D'après le formulaire des hôpitaux militaires, on pèse 10 gr. de savon dans une capsule de porcelaine tarée, qu'on porte à l'étuve à 115° pendant 8 heures en ayant soin surtout au début de l'opération de perforer à l'aide d'un canif ou d'un fil de platine la couche spongieuse formée par suite du foisonnement du savon fondu, qui empêcherait le dégagement de l'eau se trouvant à l'intérieur.

Après huit heures à l'étuve, on s'assure que deux pesées faites à une heure d'intervalle sont concordantes, la diminution de poids de la capsule multipliée par 10 donne l'humidité %.

Post et Neumann estiment que la dessiccation par chauffage dans un creuset de platine n'est pas possible car

les savons retiennent énergiquement une certaine quantité d'eau.

La dessiccation à 100-110° ne serait pas non plus satisfaisante surtout pour les savons fortement alcalins (1) ; de plus le savon desséché attire rapidement l'humidité.

La méthode suivante due à Fahrion (2) donnerait rapidement des résultats pratiquement utilisables et concordants d'une façon suffisante.

Dans un creuset de platine ouvert, on pèse d'abord 2,5 à 4 grammes correspondant à 2 gr. environ de matière grasse, puis au moins 3 fois plus d'oléine du commerce (l'oléine ne devant pas contenir de substances volatiles ; il est bon de la chauffer pendant quelque temps tout en la remuant, puis de la conserver dans un flacon bouché). On chauffe avec précaution le creuset sur une petite flamme de gaz jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus que quelques petites bulles, à ce moment l'eau est complètement chassée et le savon forme avec l'oléine une dissolution claire.

Avec un peu d'expérience, ce moment peut être nettement reconnu, les déterminations de contrôle ne doivent pas différer de plus de 0,5%.

On ne doit pas chauffer longtemps, ni à une température trop élevée sinon les résultats seraient trop forts ; d'autre part on ne doit pas craindre de trop chauffer car les résultats seraient trop faibles. On reconnaît qu'on n'a pas assez chauffé à ce que l'oléine n'est pas limpide.

Les matières minérales introduites dans le savon peuvent elles aussi troubler l'oléine, mais le trouble est bien différent de celui qui provient de l'eau et peut s'en distin-

(1) Schukoff et Nogin — Chemical Revue, 1899, page 205 (d'après Post et Neumann, Tome I, page 531).

(2) Fahrion — Zeitschrift für angewandte Chemie, 1906, Tome 19, page 385.

guer facilement. Quand on manque d'habitude, il faut effectuer le dosage au moins en double.

Cet exposé suffit à montrer que ce procédé est délicat et long et quelles réserves comportent les résultats.

De plus, dans toutes les méthodes de dosages par détermination de la perte de poids après chauffage interviennent encore les causes d'erreurs suivantes :

Les huiles essentielles (qu'il peut y avoir même dans les savons de ménage) se volatilisent avec l'eau et jusqu'à un certain point la glycérine qui se trouve en quantité notable dans les savons à froid et dans certains savons de toilette.

Enfin, lorsqu'un savon renferme des proportions considérables de soude caustique libre, la perte par dessiccation peut être compensée en partie par l'absorption d'acide carbonique de l'atmosphère. Cette dernière cause d'erreur est supprimée dans la méthode de Fahrion.

Donc deux sortes de causes d'erreur dans le dosage de l'eau :

1°) Par excès : par départ de produits volatils.

2°) Par défaut :

a) Température insuffisante ;

b) Refixation très rapide de l'eau par le savon desséché exposé à l'air.

c) Fixation du  $\text{CO}_2$  par la soude caustique.

Toutes ces causes d'erreur n'interviennent pas dans le dosage par entraînement à la vapeur du xylène, on atteint  $143^\circ$  et le départ des substances volatiles n'influe pas sur la quantité d'eau trouvée.

Dans nos essais nous avons éliminé les causes d'erreur par excès en opérant sur le savon de Marseille et la pâte pour savon.

Il est nécessaire d'ajouter du sable sec dans le ballon en pyrex.

Les résultats de l'appareil à entraînement sont légèrement supérieurs aux résultats pondéraux obtenus en utilisant comme méthode comparative celle du formulaire des hôpitaux militaires.

*Résultats :*

|                         | Prise d'essai | Etuve  | Appareil |
|-------------------------|---------------|--------|----------|
| Savon A. P.             | 10            | 26 %   | 26 %     |
| Savon de Marseille      | 10            | 20.4 % | 20.5 %   |
| Pâte pour savon liquide | 10            | 28.5 % | 29 %     |

## Produits alimentaires

### BEURRE.

Le beurre doit être regardé comme une émulsion de corps gras et d'eau contenant de petites quantités de caséine, aussi la proportion d'eau dans le beurre est-elle très variable et dépend de l'habileté de l'opérateur à observer la température convenable et à régler les opérations finales du travail du beurre.

En Europe, la quantité d'eau varie de 11 à 14% et peut atteindre 16%. En Angleterre, par exemple, le taux de 16% est adopté comme maximum.

Certains beurres ont une faible teneur en eau, ils sont secs et, par suite de leur conservation par le froid, durs, brisants et difficiles à manipuler dans le commerce de détail. Il s'est créé une industrie qui a pour objet d'incorporer de l'eau à ce beurre.

Sous prétexte de le rendre plus maniable pour le détail on fabrique un beurre contenant jusqu'à 20 à 25% d'eau. Vendu en Angleterre sous le nom de *milk blended butter* (beurre mélangé à du lait), ce produit est obtenu en incorporant de l'écume du lait ou de la crème ferme au beurre et en ajoutant des agents conservateurs pour empêcher la crème d'aigrir. Cette pratique équivaut évidemment à l'incorporation d'un excès d'eau au beurre.

La détermination de l'humidité d'un beurre se fait sur un échantillon moyen prélevé convenablement. Les méthodes de dosage sont excessivement variables avec les auteurs.

Leprince et Lecoq indiquent la dessiccation à l'étuve à 100° pendant huit heures (1).

(1) Maurice Leprince et Raoul Lecoq — Guide pratique d'analyses alimentaires (Vigot, 1921).

Lewkovitch (1) estime que ce *modus operandi* peut amener des erreurs, d'une part une perte peut se produire par volatilisation des acides gras libres, et d'autre part, un accroissement de poids peut avoir lieu par oxydation.

Il recommande le procédé de Henzold qui consiste à dessécher le beurre dans une capsule contenant de la pierre ponce récemment calcinée et refroidie à l'exsiccateur. On chauffe à 100° en agitant de temps en temps avec une baguette de verre qui a été tarée avec la capsule.

Villiers et Collin (2) indiquent la dessiccation au vide sulfurique.

#### *Technique du dosage.*

20 grammes environ de beurre sont pesés sur un papier bien sec, le papier est replié sur le beurre et le tout introduit dans le ballon.

L'appareil étant mis en marche, lorsque l'hydrocarbure est chaud, le beurre se dissout, l'eau se trouve libérée et précipitée.

Quand le xylène bout, l'eau distille rapidement.

Les acides gras volatils qui peuvent être entraînés par distillation restent en solution dans l'hydrocarbure.

Il ne peut y avoir d'oxydation puisque l'atmosphère est faite de vapeurs d'hydrocarbure, cette oxydation ne changerait d'ailleurs pas les résultats qui sont seulement fonction de l'eau réellement extraite.

L'eau contenue dans l'échantillon est entièrement enlevée le contenu se trouvant à plus de 100° et l'eau libérée au sein même du xylène.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à

(1) Lewkovitch — Huiles. Graisses. Cires. Dunod 1909.

(2) Villier et Collin — Altération et falsification des substances alimentaires, page 712 — Doin éditeur, Paris 1900.

ceux fournis par le vide sulfurique, les résultats donnés par le chauffage à l'étuve à 100°, 105° sont un peu plus élevés.

Le xylène et le toluène conviennent également pour ce dosage.

*Résultats :*

| Poids de la prise d'essai | Etuve (100-105°) | Vide sulfurique | Appareil |
|---------------------------|------------------|-----------------|----------|
| 26 gr.                    | 13,4 %           | 13,3 %          | 13,2 %   |

**FROMAGE.**

Le procédé Villiers-Collin et Fayolle (1) consiste à dessécher 5 gr. de fromage râpé dans une capsule de porcelaine, on chauffe très peu au début pour éviter la fusion, la température est ensuite élevée jusqu'à 110° et maintenue pendant 4 heures.

Il serait préférable, ajoutent les auteurs, de faire ce dosage dans le vide à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique.

Nous avons dosé l'eau dans le gruyère râpé, à l'étuve, au vide sulfurique et par entraînement à la vapeur de xylène en présence de sable desséché.

L'emploi du sable est ici indispensable, sinon le fromage fondu dans le xylène bouillant se colle aux parois du ballon, puis se décompose en donnant d'épaisses fumées blanches qui envahissent le ballon, le tube décanteur et le réfrigérant. Avec 20 à 30 grammes de sable desséché l'opération s'effectue très facilement, sans jaunissement sensible du produit.

(1) Villiers, Collin et Fayolle — *Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires*. Page 147 — Octave Doin éditeur, 1911.

Les résultats obtenus sont ceux du vide sulfurique.

*Résultats :*

| Prise d'essai                                       | Etuve  | Vide sulfurique | Appareil |
|-----------------------------------------------------|--------|-----------------|----------|
| 10 à 12 gr. pour<br>la méthode par<br>entraînement. | 25,1 % | 25,4 %          | 25,5 %   |

**FARINE.**

La farine de blé contient toujours de l'eau qu'elle a puisée dans l'atmosphère depuis sa mouture ou que le blé renfermait avant cette opération.

Le minimum est de 6 %, le maximum de 20 à 25 % ; en moyenne il faut compter 15 à 17 % pour les bonnes farines moulonnées et conservées dans les conditions atmosphériques ordinaires.

L'humidité exerce une fâcheuse influence sur la farine, elle altère le gluten et rend ce dernier impropre à fournir une bonne panification. D'autre part, elle favorise la germination des spores de divers champignons qui plus tard se développent abondamment dans le pain et dont l'introduction dans les voies digestives peut déterminer des accidents quelquefois assez graves pour faire croire à un empoisonnement.

De cette eau une partie se trouve interposée comme cela a lieu pour les corps poreux et les substances pulvérisées, elle part à 100°, l'autre est unie à l'amidon qui constitue la portion la plus importante des farines et qui la retient énergiquement même à 100°.

D'autre part, à partir de 120°, l'amidon commence à s'altérer assez rapidement et cette altération se manifeste par une coloration jaune de plus en plus foncée.

Elle est accompagnée d'une perte d'eau pendant plusieurs semaines et sa composition finit par correspondre à des hydrates de carbone moins riches en eau.

Le dosage de l'eau dans les farines est donc une opération délicate et pour avoir des résultats comparables il importe de se placer rigoureusement dans les mêmes conditions (1).

Ainsi une farine chauffée à 80° pendant 3 heures n'a perdu que 6,5 % d'eau.

La même farine à 100° pendant 3 heures, 11,4 %

la même farine à 100° pendant 8 heures, 14,1 %.

Millon a étudié tous ces faits et a constaté que la farine chauffée à 130° pendant 20 heures perdait encore de l'eau.

D'autre part, d'après Balland, les pesées doivent être faites rapidement car les farines qu'on retire des dessiccateurs reprennent facilement de l'eau. Dans un milieu où l'acidité relative est de 72 % et la température 22°, la farine reprend de 0,40 % en dix minutes. On peut éviter la prise d'eau pendant les pesées en effectuant la dessiccation dans des flacons tarés bouchés à l'émeri.

Bondonneau (2) a, en outre, montré que les acides de fermentation contenus dans les féculs du commerce pouvaient pendant la dessiccation transformer une partie de l'amidon en glucose en fixant de l'eau, la quantité d'eau ainsi retenue est très appréciable, une farine de blé tendre très ancienne dont l'acidité représentée en acide sulfurique monohydraté était de 0,137 % a donné par dessiccation directe 12,85 % d'eau en neutralisant préalablement par l'eau ammoniacale de façon à éviter la transformation de l'amidon en glucose, on a obtenu 13,2 %.

(1) Balland — Les Aliments, Baillière, 1907, Tome I, page 116.

(2) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1884, Tome I (98) — page 153.

Enfin l'état hygroscopique de l'air ne doit pas être négligé, soit que l'on opère en temps sec ou humide on obtient des quantités d'eau variables.

Le résultat d'un dosage de l'eau dans une farine doit toujours être accompagné d'indications portant sur :

- 1°) la température à laquelle la farine a été soumise,
- 2°) la durée de l'expérience.

On doit aussi, dans certains cas, tenir compte de l'acidité et du degré hygrométrique de l'air.

Le procédé employé au laboratoire Central de l'administration de la guerre pour l'analyse chimique des farines est le suivant :

On pèse 10 gr. de farine dans une petite capsule à fond plat, séchée et tarée, on porte à l'étuve et on chauffe *progressivement* jusqu'à 105°, on laisse à cette température pendant 7 heures et l'on pèse avec les précautions ordinaires.

La perte de poids est multipliée par 10.

Conformément au cahier des charges du 14 juin 1910, la farine fournie à l'armée ne doit pas contenir plus de 16 % d'eau ou 16,5 % si le Directeur de l'Intendance le juge à propos suivant les conditions de la récolte locale.

Villiers et Collin indiquent de chauffer pendant 5 heures à l'étuve à une température de 110° ; de plus, pour éviter la transformation partielle de l'amidon en dextrine ils indiquent de ne pas porter tout de suite la température à 110°, mais d'enlever auparavant la plus grande partie de l'eau au-dessous de 100°.

5 grammes de farine sont donc chauffés à l'étuve en élevant lentement la température depuis la température ordinaire jusqu'à celle de 110° qu'on maintiendra pendant 5 heures. On opère la dessiccation dans un flacon bouchant

à l'émeri, la farine desséchée attirant rapidement l'humidité de l'air. Le procédé officiel est le suivant : 5 grammes de farine placés dans un vase à extrait, bouchant à l'émeri, de 6 cm. de diamètre, en verre de Bohême taré à l'avance sont mis à l'étuve à 100-105° pendant 8 heures.

Nous avons fait des dosages d'eau dans la farine par l'étuve (procédé Villiers et Collin), par le vide sulfurique et par notre procédé.

Les résultats de l'étuve et de notre appareil sont tout à fait concordants si on emploie le toluène, avec le xylène les résultats sont légèrement supérieurs.

Au vide sulfurique les chiffres obtenus sont un peu plus faibles.

Notre appareil présente l'avantage d'une température constante (la température d'ébullition du véhicule); le réglage de l'étuve à moins de 100° puis à 110° demande au contraire une surveillance continue.

La cause d'erreur due à l'absorption de l'humidité de l'air par la farine desséchée est éliminée. De même celle due à l'oxydation de la substance au contact de l'air chaud dans l'étuve.

Mais surtout l'hydrolyse de l'amidon par l'eau ne peut avoir lieu, d'une part la dessiccation est trop rapide, d'autre part les acides contenus dans la farine qui interviennent dans la réaction sont dissous et de ce fait fortement dilués dans les véhicules.

On emploiera donc le toluène si on veut avoir des résultats comparables à ceux des procédés officiels.

S'il s'agit d'essais systématiques, le xylène donnera comme toujours des résultats beaucoup plus rapides, l'emploi de sable n'est pas nécessaire.

*Résultats :*

| Poids de la<br>prise d'essai | Etuve<br>(110°) | Vide sulfurique | Appareil |
|------------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| 15 gr.                       | 14,2 %          | 13,4 %          | 14,2 %   |

**PAIN.**

La falsification la plus ordinaire consiste à laisser dans le pain une quantité d'eau supérieure à celle qu'il doit renfermer normalement.

Pour obtenir facilement ce résultat, on utilise un empois fluide et homogène obtenu avec du riz en poudre, de la fécule de pomme de terre ou tout simplement de la farine dans les proportions de 6 parties pour 100 parties d'eau, on fait une pâte de consistance ordinaire ; après la cuisson le pain ainsi préparé retient encore 6 % à 7 % d'eau de plus que le pain normal.

Millon s'est beaucoup occupé de cette proportion de l'eau dans le pain, il a écrit à ce sujet : (1)

« Dans le régime actuel de la taxe ainsi que dans les manutentions militaires, le degré d'hydratation serait le premier point à régler. Un boulanger qui donne un poids d'eau à la place d'un poids de pain, frappe toujours à la bourse du consommateur, il frappe la bourse et la santé lorsque le consommateur est pauvre et qu'il ne mange pas du pain à son appétit, 5 % d'eau de plus ajoutés chaque jour au pain représentent à la fin de l'année une disette de 18 jours et peuvent changer pour l'ouvrier malheureux une année d'abondance en une année de privations ».

(1) D'après Chevalier — Dictionnaire des falsifications des substances alimentaires, Tome II, page 148. — Béchet éditeur, Paris, 1852.

(2) *Idem* — d'après Chevalier, page 149.

Millon montre ensuite combien il serait important dans l'évaluation du rendement, dans la fixation de la taxe, de tenir compte du degré d'hydratation des farines et donne le tableau suivant adopté par le formulaire des hôpitaux militaires.

PAIN

| Farine    | 36 %  | 37 %  | 38 %  | 39 %  | 40 %  | 41 %  | 42 %  |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 kg    | d'eau | d'eau | d'eau | d'eau | d'eau | d'eau | d'eau |
| (% d'eau) |       |       |       |       |       |       |       |
| 14 %      | 134,3 | 136,5 | 138,7 | 140,9 | 143,3 | 145,7 | 148,2 |
| 15 %      | 132,8 | 134,9 | 137   | 139,3 | 141,6 | 144,0 | 146,6 |
| 16 %      | 131,2 | 133,3 | 135,4 | 137,7 | 140,0 | 142,4 | 145,0 |
| 17 %      | 129,6 | 131,7 | 133,7 | 136,1 | 138,3 | 140,7 | 143,4 |
| 18 %      | 128,1 | 130,1 | 132,1 | 134,5 | 136,7 | 139,1 | 141,8 |
| 19 %      | 126,5 | 128,5 | 130,5 | 132,9 | 134,4 | 137,5 | 140,0 |

Pour déclarer qu'il y a fraude par addition d'eau il faut donc déterminer l'humidité de la farine employée à la fabrication du pain.

En comparant le degré d'humidité du pain et celui de la farine, on peut s'assurer si le rendement de la farine en pain n'a pas été exagéré par une trop forte quantité d'eau.

*Procédé de dosage.*

Les procédés de dosage indiqués par les différents auteurs dérivent tous de celui indiqué par Millon.

Ce savant a observé expérimentalement que l'on ne pouvait calculer l'hydratation d'un pain tout entier d'après la quantité d'eau déterminée sur 5 ou 6 grammes de mie ou de croute.

Il s'est arrêté au procédé suivant pour faire cette importante recherche :

Dans un pain de forme régulière comme un pain de

muniton on parvient à représenter exactement la masse en prélevant un morceau de 100 à 150 gr.

On coupe le morceau en dessinant aussi exactement que possible un segment de cercle à angle très aigu qui se dirige du centre du pain vers sa circonférence.

Deux morceaux à peu près égaux sont desséchés à l'étuve.

Avec l'appareil à entraînement des quantités aussi considérables de pain nécessiteraient un ballon de trop grande taille et un volume d'hydrocarbure trop important.

Dans nos expériences, nous avons coupé en petits cubes de moins de 1 centimètre de côté les deux portions prélevées comme l'indique Millon et les morceaux ainsi obtenus ont été mélangés.

Le dosage de l'humidité est alors effectué sur 25 à 35 grammes de produit.

Nous avons ainsi vérifié :

1° — Qu'en opérant sur 25 à 35 grammes les résultats étaient constants sur un même pain.

2° — Que les résultats de l'appareil étaient identiques à ceux fournis par l'étuve.

*Résultats :*

|        | Etuve (100-105°) | Appareil |
|--------|------------------|----------|
| Pain   | 35,5 %           | 35,2 %   |
| Mie    | 44,8 %           | 44,5 %   |
| Croûte | 15.4 %           | 15,2 %   |

Il nous a paru intéressant, au point de vue diététique, de faire suivre le dosage de l'eau dans le pain de la détermination du taux d'humidité dans quelques produits alimentaires :

## PATES ALIMENTAIRES.

Il est calqué sur celui de l'eau dans le pain, mais comme pour tous les corps compacts il est nécessaire de pulvériser assez finement la prise d'essai sinon les résultats seraient trop faibles.

### Résultats :

|                                 | Prise d'essai | Etuve  | Appareil |
|---------------------------------|---------------|--------|----------|
| Macaroni 20 gr. dans l'appareil |               |        |          |
| 4 gr. environ à l'étuve         |               | 11,3 % | 11,75 %  |

## CHAMPIGNONS AVANT ET APRÈS LA CUISSON.

Les champignons sont très riches en eau : 90 % environ et le produit résultant de la dessiccation est un corps spongieux très léger et très poreux, qui semble s'oxyder très facilement et peut aussi fixer du  $\text{CO}^2$  grâce aux composés à fonctions amines qu'il contient.

Ceci explique pourquoi les résultats obtenus à l'étuve sont toujours inférieurs à ceux de l'appareil à entraînement.

Il est d'ailleurs facile de constater que la capsule contenant les champignons desséchés reprend peu à peu du poids à l'étuve.

L'entraînement de toute l'eau demande 7 à 8 minutes d'ébullition environ.

### Résultats :

|               | Etuve | Vide sulfurique | Appareil |
|---------------|-------|-----------------|----------|
| avant cuisson | 84 %  | 85 %            | 85,2 %   |
| après cuisson | 6,4 % |                 | 6,2 %    |

Après cuisson la plus grande partie de l'eau est éliminée, on en retrouve seulement 6 à 7 % ; les résultats à l'étuve et à l'appareil sont concordants.

# VIANDE AVANT ET APRÈS CUISSON.

A l'étuve comme dans les hydrocarbures bouillants la viande est cuite, puis desséchée ; au vide sulfurique, au contraire, les albumines restent non coagulées et se dessèchent.

Le dosage de l'humidité a été effectué par les trois procédés.

Si la viande est pulpée au préalable, 7 à 8 minutes d'ébullition au toluène suffisent pour entraîner toute l'eau.

Si l'on utilise de petits morceaux coupés au couteau, la dessiccation demande 12 à 15 minutes.

## Résultats :

|                  | Prise d'essai<br>pour l'appareil | Etuve | Vide<br>sulfurique | Appareil |
|------------------|----------------------------------|-------|--------------------|----------|
| Viande crue      | 8 gr.                            | 73 %  | 72 %               | 73 %     |
| Viande cuite     | 11 gr.                           | 65 %  | 63 %               | 65 %     |
| Poudre de viande | 9 gr.                            | 8,4 % | 8,3 %              | 8,25 %   |

Comme application nous avons fait suivre les déterminations concernant la teneur en eau d'aliments divers cuits ou crus, après durées de séjour au four différentes.

### Cuissons réalisées au four à gaz

| Poids du gigot<br>cru | Durée du séjour<br>dans le four | Teneur en eau<br>avant cuisson | Teneur en eau<br>après cuisson |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 2.250 gr.             | 35 m.                           | 78,5 %                         | 68 %                           |
| 1.485 gr.             | 1 h.                            | 73 %                           | 64 %                           |
| 1.360 gr.             | 40 m.                           |                                | 64 %                           |
| 2.510 gr.             | 50 m.                           | 75 %                           | 68 %                           |
| 2.650 gr.             | 40 m.                           | 75 %                           | 65 %                           |
| 1.795 gr.             | 1 h. 10 m.                      | 73 %                           | 63,5 %                         |
| 2.400 gr.             | 50 m.                           | 73 %                           | 62 %                           |
| 1.950 gr.             | 1 h.                            | 73 %                           | 59,5 %                         |
| 3.160 gr.             | 55 m.                           | 72,5 %                         | 66,5 %                         |
| 2.340 gr.             | 1 h. 25 m.                      | 74 %                           | 66 %                           |
| 3.050 gr.             | 64 m.                           | 73,6 %                         | 64 %                           |

### Rôtis de veau

| Nature  | Poids cru | Humidité<br>avant<br>cuisson | Humidité<br>après<br>cuisson | Durée du<br>séjour<br>dans le four |
|---------|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Culotte | 1.425 gr. | 75,6 %                       | 66,6 %                       | 1 h. 1/2                           |
| Quasi   | 1.380 gr. | 74,5 %                       | 70 %                         | 1 h. 1/2                           |

### POUDRE DE CAFÉ ET DE THÉ.

La technique ne comporte aucune modification spéciale, l'emploi du xylène est cependant indispensable.

Les résultats sont toujours un peu inférieurs à ceux de l'étuve où en même temps que l'eau les essences s'éliminent en grande partie.

#### Résultats.

|      | Prise d'essai | Etuve  | Appareil |
|------|---------------|--------|----------|
| Café | 20 gr.        | 10,3 % | 10,0 %   |
| Thé  | 20 gr.        | 10,8 % | 10,5 %   |

## PRODUITS SUCRÉS.

Aliments sucrés (confitures, miel, sirops, fruits desséchés).

Le dosage de l'eau dans les produits sucrés présente certaines difficultés leur dessiccation s'effectuant lentement et difficilement.

Après élimination d'une partie plus ou moins importante d'eau on obtient en effet une masse compacte qui retient obstinément les dernières portions d'humidité. Des artifices variant avec les produits ont été imaginés pour parer à cet inconvénient, nous les indiquerons à propos de chaque denrée.

Nous verrons que les procédés rigoureux indiqués par les traités classiques sont difficilement utilisables dans la pratique commerciale.

### CONFITURES, GELÉES, MARMELADES.

La loi ne fixe pas le maximum d'eau que peut contenir une confiture, cependant d'après Villiers et Collin les confitures de bonnes qualités ne doivent pas en contenir plus de 40 % avec une tolérance de 5 %.

Il n'existe pas non plus de procédé officiel de dosage et les méthodes sont variables avec les auteurs.

#### *Technique de LECOQ et de LEPRINCE.*

5 grammes de confiture sont étalés en une couche aussi mince que possible au fond d'une capsule de platine de 60 mm. de diamètre, on maintient à l'étuve jusqu'à poids constant et on déduit la proportion d'eau.

L'étalement uniforme est difficile à réaliser surtout avec les marmelades, d'autre part il est impossible pratiquement d'arriver à un poids constant, aussi un dosage par ce procédé nécessite-t-il un séjour prolongé à l'étuve.

Le formulaire militaire indique pour la confiture la même technique que pour le miel, elle consiste à dissoudre la prise d'essai (10 gr.) dans 50 grammes d'eau, prélever 5 cc. de cette solution qui sont versés dans une capsule plate renfermant du verre pilé et pulvérisé, évaporer au bain-marie à consistance sirupeuse et dessécher à l'étuve.

Ce procédé ne peut être utilisé pratiquement car la confiture n'est pas un produit homogène et ne se dissout pas dans l'eau.

Roux et Muttelet (1) obtiennent la teneur en eau pour cent en retranchant de 100 gr. la somme des poids % d'insoluble et d'extrait sec.

C'est un procédé rigoureux mais long et délicat.

Ils indiquent qu'on peut ainsi opérer directement comme suit :

5 grammes de gelée sont mélangés de ponce granulée récemment calcinée bien sèche dans un petit cristalliseur de verre et le tout porté à l'étuve à 100-105° pendant 12 heures.

Il est préférable pour éviter toute destruction de la matière sucrée d'effectuer la dessiccation dans le vide à 60-70°. Cependant, disent-ils, l'emploi de l'étuve conduit à des résultats satisfaisants dans les cas d'analyses comparatives.

Nous avons fait des dosages d'eau dans la confiture par cette dernière méthode et comparativement par entraînement au xylène, en ajoutant du sable desséché dans le ballon.

On met dans le ballon de pyrex le xylène et environ

(1) Roux et Muttelet — Aliments sucrés. — Librairie polytechnique Ch. Béranger, Paris 1914.

30 grammes de sable sec, la prise d'essai est pesée sur du papier desséché, qui replié sur la confiture permet d'introduire le tout dans le ballon sans que la confiture ne s'attache aux parois.

Quand le xylène est en ébullition le mélange de sable et de confiture se divise assez finement pour perdre rapidement et complètement son eau.

20 à 25 minutes sont cependant nécessaires et il est indispensable d'employer le xylène.

Le produit qui reste dans le ballon, mélange de confiture et de sable est spongieux et friable.

Les résultats ainsi obtenus sont légèrement supérieurs à ceux de l'étuve où on n'obtient un poids constant qu'au bout de 3 à 4 jours.

#### MIEL.

Au point de vue des fraudes un bon miel ne doit pas contenir plus de 20 % d'eau.

Le décret du 19 décembre 1910 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et falsification des denrées alimentaires fixe le maximum de la teneur en eau à 25 %.

En général dans les miels purs d'abeilles, cette teneur oscille entre 15 et 22 %.

Le procédé de dosage de l'humidité indiqué par presque tous les auteurs est le suivant :

10 grammes de miel sont dissous dans de l'eau de manière à faire un volume de 50 cc., on prélève 10 cc. de cette solution qu'on verse dans une capsule plate renfermant du sable siliceux ou du verre pulvérisé, on évapore à consistance sirupeuse et on dessèche 16 heures à l'étuve.

Nous avons dosé l'eau d'un miel par ce procédé et avec notre appareil.

La technique était exactement la même que pour la confiture.

Les résultats obtenus ont été tout à fait comparables.

Avec les fruits desséchés : poires, pruneaux, etc..., nous avons eu les mêmes résultats, mais il est nécessaire pour ces produits de les diviser assez finement au préalable.

#### SIROPS.

Le dosage de l'eau dans les sirops n'est indiqué ni par le Codex, ni par aucun des traités usuels d'analyses.

Nos essais de dosage par les procédés habituels ne nous ont donné que de mauvais résultats dus à une dessiccation incomplète ou à une caramélisation partielle du produit.

Nous avons alors fait des essais non pas comparative-ment mais en utilisant des solutions de saccharose obtenues par agitation d'un poids connu de saccharose desséchée avec un volume déterminé d'eau distillée, on pouvait ainsi calculer la quantité d'eau contenue dans la prise d'essai.

Quelques grammes du sirop obtenu étaient pesés dans un petit récipient métallique de 5 à 7 cm<sup>3</sup> de capacité, le sirop était ensuite versé dans le ballon contenant le sable et le xylène, puis on y ajoutait le récipient vide.

Nos expériences portaient sur des sirops

à 60 gr. de sucre + 40 cc. d'eau

50 gr. de sucre + 50 cc. d'eau

40 gr. de sucre + 60 cc. d'eau.

Nous avons chaque fois retrouvé exactement dans le tube décanteur les quantités d'eau contenues dans les prises d'essai.

La diversité des produits sucrés employés permet de conclure à l'emploi de notre procédé pour le dosage de

l'eau dans tous les produits sucrés : fourrages mélassés, betteraves et jus de betteraves, mélasses, etc...

L'emploi du sable desséché pour diviser la matière est indispensable et nos premiers essais effectués sans cet artifice étaient tout à fait mauvais, les produits adhéraient aux parois du ballon et charbonnaient rapidement.

*Résultats :*

|               | Prise d'essai<br>pour l'appareil | Etuve (105-110) | Appareil |
|---------------|----------------------------------|-----------------|----------|
| Miel          | 10 gr.                           | 21,8 %          | 21,6 %   |
| Confitures    | 10 gr.                           | 30,9 %          | 31,3 %   |
| Poires tapées | 10 gr.                           | 27,8 %          | 28,5 %   |

*En résumé :*

Pour les extraits, les corps sucrés, les fromages et les savons, le procédé de dosage par entraînement à la vapeur de xylène en présence de sable semble être le procédé de choix, ceci tant au point de vue de la précision des résultats que de la facilité du dosage.

---

## CONCLUSIONS

---

Les résultats obtenus avec les produits les plus différents permettent de conclure à la généralité de la méthode.

Ses avantages principaux sont les suivants :

1° — La rapidité des déterminations (10 minutes en moyenne).

2° — Le matériel réduit nécessaire.

3° — La facilité de conduite du dosage.

Son emploi semble indispensable avec certains produits pour lesquels à l'étuve ou au vide sulfurique :

a) La dessiccation ne peut se faire sans départ de produits volatils, fixation de  $\text{CO}^2$  ou d'oxygène.

b) L'élimination d'eau n'a lieu qu'incomplètement (goudron, corps compacts).

On peut lui reprocher d'être moins précise que les méthodes par pesées, mais lorsque l'eau existe sous plusieurs états (eau d'hydratation, de cristallisation, de composition), le taux d'humidité trouvé dépend de la température à laquelle on opère, du temps de chauffe, de la division plus ou moins poussée.

L'entraînement de l'eau par le toluène ou le xylène permet d'obtenir une température identique et il suffit de fixer le temps de chauffe pour être toujours dans les mêmes conditions.

Pour beaucoup de produits, on a ainsi un moyen rapide et pratique de détermination du taux d'humidité et il semble que le procédé pourrait rendre des services dans tous les cas où la prise d'essai nécessaire est de valeur négligeable et où une détermination facile et immédiate s'impose.

---

Vu bon à imprimer.

*Le Président,*  
E. TASSILLY.

Vu :

*Le Doyen,*  
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer.  
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
S. CHARLÉTY.

## BIBLIOGRAPHIE

---

1. BALLAND. — Les aliments Baillièrè 1907 — Tome I, p. 116.
2. BLOCH. — Dingler polytechnisches Journal 1874 — Tome 213 page 172.
3. BONDONNEAU. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences 1884 Tome I (98) page 153 — et Dingler polytechnisches Journal 211-397 213-172.
4. BEHREND MAERCKER et MORGEN. — Agrikulturchemisches Zentralblatt 1880, page 452.
5. CLIFFORD. — Industrial and Engineering Chemistry (Washington) — 1921 - 13 - 628 - 631.
6. FAHRION. — Zeitschrift für angewandte Chemie 1906 — Tome 19, page 385.
7. GROSCHUFF. — Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie (Leipzig) 1911 - 17 - 348.
8. HANTZSCH. — Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) 1899 - 30 - 295.
9. HERZ. — Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) 1898 - 31 - 2669.
10. HILL. — Journal of American Chemical Society (Washington D.C.) 1923 - 45 - 1143.
11. HOFFMANN. — Wochenschrift für Brauerei — 1903 — N° 31 d'après Post et Neumann, Analyse chimique appliquée aux essais industriels, tome II, page 425.

12. JAEGER (A.) — Brennstoff Chemie (Essen) 1923 - 4 - 259.
13. LEPRINCE et LECOQ. — Guide pratique d'analyses élémentaires, Vigot 1921.
14. LEWKOVITCH. — Huiles, graisses, cires — Dunod 1909.
15. MILLON. — D'après Chevalier, Dictionnaire des falsifications des substances alimentaires. Tome II, page 148 — Béchet éditeur, Paris 1852.
16. MOORE et ROAF. — Proceedings of the Royal Society (London) 1905 - 77 B, page 96.
17. MUSPRATTS. — Theoretische praktische und analytische Chemie, 4<sup>e</sup> édition, tome VIII, page 4.
18. POST et NEUMANN. — Analyse chimique appliquée aux essais industriels, traduit de l'allemand par Gauthier — Librairie Hermann et Fils, Paris 1910 — Tome II, page 424.
19. ROUX et MUTTELET. — Aliments sucrés — Librairie polytechnique Ch. Béranger. Paris 1914.
20. ROSENBAUM et WALTON. — Journal of the American Chemical Society (Washington D. C.) 1930 - 52 - 3568.
21. SAARE. — Fabrikation der Kartoffelstärke, pages 257-509 — d'après Post et Neumann, Analyse chimique appliquée aux essais industriels.
22. SHUKOFF et NOGIN. — Chemical Revue 1899, page 205 — d'après Post et Neumann, Analyse chimique appliquée aux essais industriels, Tome I, p. 531.
23. SIDGWICK. — Journal of the Chemical Society of London 1920 - 117, tome II, 1340.
24. SCHEIBLER. — Dingler polytechnisches Journal 1869 — Tome 192, page 504.
25. TROUILLET. — Humidité et Cendres de certains extraits

officinaux — Thèse doctorat en pharmacie, Paris 1929.

26. VILLIERS et COLLIN. — Altérations et falsifications des substances alimentaires — Doin éditeur, Paris 1900 — page 712.
27. VILLIERS, COLLIN et FAYOLLE. — Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires, page 147 — Octave Doin, éditeur, 1911.
-



## TABLE DES MATIÈRES

---

### PREMIÈRE PARTIE

|                    |   |
|--------------------|---|
| Introduction ..... | 9 |
|--------------------|---|

#### *Description du procédé*

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| Description de l'appareil .....                                     | 13 |
| Montage de l'appareil .....                                         | 16 |
| Marche de l'opération .....                                         | 16 |
| Etude de la marche de l'appareil .....                              | 19 |
| Choix du véhicule .....                                             | 20 |
| Solubilité de la benzine, du toluène, du xylène<br>dans l'eau ..... | 22 |
| Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures .....                    | 23 |
| Solubilité de l'eau dans le xylène .....                            | 24 |

### DEUXIÈME PARTIE

|                    |    |
|--------------------|----|
| Introduction ..... | 37 |
|--------------------|----|

Dosage de l'humidité dans :

#### *Les produits pharmaceutiques*

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Goudron, goudroline, huile de cade .....                                                                            | 39 |
| Lanoline, cold cream, cérat .....                                                                                   | 40 |
| Sels minéraux (sulfate de soude, carbonate de sou-<br>de, hyposulfite de soude, sous nitrate de bis-<br>muth) ..... | 40 |
| Sels organiques (sulfate de quinine, glycérophos-<br>phate de chaux) .....                                          | 42 |
| Poudres végétales (réglisse, fenugrec, farine de lin)                                                               | 43 |
| Extraits (extrait de kola, extrait de réglisse) .....                                                               | 45 |

*Les produits industriels*

|                      |    |
|----------------------|----|
| Houille .....        | 50 |
| Amidon .....         | 51 |
| Pomme de terre ..... | 57 |
| Savon .....          | 59 |

*Les produits alimentaires*

|                          |    |
|--------------------------|----|
| Beurre .....             | 63 |
| Fromage .....            | 65 |
| Farine .....             | 66 |
| Pain .....               | 70 |
| Pâtes alimentaires ..... | 73 |
| Champignons .....        | 73 |
| Viande .....             | 74 |
| Café - thé .....         | 75 |
| Produits sucrés .....    | 76 |
| Confitures .....         | 76 |
| Miel .....               | 78 |
| Sirops .....             | 79 |
| CONCLUSION .....         | 81 |
| BIBLIOGRAPHIE .....      | 83 |



